

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(СПбГУ)
Институт наук о Земле

ГУЗЕВА Алина Валерьевна

Выпускная квалификационная работа

**ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОРМ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ЛИМНОСИСТЕМ АРКТИКИ**

Основная образовательная программа аспирантуры
«Геология»

Научный руководитель: к.г.н., доцент с возложенными
обязанностями заведующей кафедрой
геоэкологии и природопользования Федорова И.В.

Рецензент: к.б.н., и.о. заведующего лаборатории водных экосистем Института проблем
промышленной экологии Севера КНЦ РАН Денисов Д. Б.

Санкт-Петербург

2021

Оглавление

Аннотация	3
Ключевые слова:	3
Введение	4
Апробация работы	8
Глава 1. Территория и объекты исследования.....	11
1.1. Территория исследования	11
1.2. Объекты исследования	15
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	19
2.1. Полевой этап работ	19
2.2. Лабораторная подготовка проб донных отложений.....	19
2.3. Методы химического анализа проб донных отложений и снега	21
Глава 3. Результаты исследований донных отложений озер Мурманской области	24
3.1. Валовое содержание металлов и металлоидов в донных отложениях озер.....	24
3.2. Результаты расчетов статистических эколого-геохимических индексов I _{geo} и PLI	36
3.3. Анализ состава и строения техногенных частиц снежного покрова оз. Среднего.	39
3.4. Анализ форм нахождения тяжелых металлов и металлоидов.....	41
3.5. Результаты оценки степени риска для водной экосистемы с помощью показателя вероятности вторичного загрязнения воды (RAC)	44
3.6. Результаты исследования состава и строения гуминовых кислот озерных донных отложений.....	44
Глава 4. Обсуждение результатов и выводы	47
4.1. Дискуссия	47
4.2. Выводы.....	53
Список использованной литературы	55

Аннотация

В работе проведена комплексная оценка уровня аккумуляции ряда наиболее опасных элементов-загрязнителей окружающей среды (V, Co, Sn, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn), а также исследование их подвижности и потенциальной биодоступности в ДО малых озер Мурманской области (г. Мурманска, г. Кировска, п-ова Рыбачий). Донные отложения исследованных озер Мурманской области оказались значительно обогащены (как по сравнению с кларковыми значениями, так и фоновыми) рядом металлов, в зависимости от приоритетных источников их поступления: для городских водоемов (г. Мурманск и г. Кировск) – Cd, Pb, Sb, Zn, Cu, V и Ni, а для условно-фоновое озеро, расположенного на п-ове Рыбачий, – Ni и Cu. . Поступление большинства поллютантов связано как с деятельностью основных промышленных и хозяйственных объектов Мурманской области (горнопромышленные предприятия, ТЭЦ, угольный порт, транспортная инфраструктура), так и влиянием глобального атмосферного переноса поллютантов в Арктические области РФ. Анализ форм нахождения ТМ показал, что они преимущественно ассоциированы с устойчивыми соединениями, например, с первичными минералами или труднорастворимыми техногенными соединениями (шлак, штейн, пыль). Также показана существенная роль гумусового вещества, которым богаты осадки озер региона, в связывании проанализированных металлов и металлоидов.

Ключевые слова: Арктика, донные отложения, озера, тяжелые металлы, гуминовые кислоты, Мурманская область

Введение

Загрязнение водной среды – одна из важнейших экологических проблем современности (Моисеенко и Гашкина, 2010). Аквальные экосистемы урбанизированных и горнопромышленных территорий подвержены интенсивному антропогенному влиянию. Природные водные объекты многих городов, в частности малые озера, активно используются населением в хозяйственных и рекреационных целях. В ряде населенных пунктов Арктической зоны РФ озера становятся ключевыми объектами водоснабжения и являются частью традиционного быта и культуры коренных народов Севера. Проблему загрязнения водной среды в высокоширотных областях осложняют уязвимость и низкая восстановительная способность пресноводных экосистем. Кроме того, возрастающий уровень промышленного освоения Арктической зоны приобретает характер перенасыщенности источников загрязнения на относительно ограниченной территории.

Тяжелые металлы (ТМ) являются опасными загрязнителями окружающей среды из-за их потенциальной токсичности для живых организмов и способности к биоаккумуляции. Более того, исследования показывают, что благодаря атмосферному переносу данные поллютанты могут мигрировать на значительные расстояния от источника выбросов (Moiseenko *et. al.*, 2010; Vinogradova *et. al.*, 2017; Bartnicki, 1994; Krachler *et. al.*, 2006; McConnell & Edwards, 2008; Pacyna *et. al.*, 2001). В донных отложениях (ДО) озер, расположенных в зоне активного техногенеза, отмечаются повышенные, по сравнению с природными (фоновыми), содержания химических элементов, в частности, тяжелых металлов (Jernström *et. al.*, 2010; Kuwae *et. al.*, 2013; Dauvalter & Kashulin, 2010). Изучение процессов накопления и миграции ТМ в различных природных средах является необходимой частью эколого-геохимических исследований для оценки степени, а также динамики антропогенного воздействия на экосистемы.

С геохимической точки зрения состав донных отложений озер является интегральными показателями экологического состояния водной экосистемы. Осадки

служат конечной депонирующей средой вещества в системе «водосборная площадь – акватория озера», отражающей ее гидрохимические и геохимические особенности. Послойный химический анализ ненарушенной толщи ДО позволяет реконструировать динамику поступления элементов, включая потенциально токсичные, в экосистему озера. Более того, при изменениях физико-химических параметров среды, в том числе вследствие антропогенной деятельности, ДО могут становиться источниками вторичного загрязнения водоема. ТМ в донных отложениях изучаются геоэкологами в двух аспектах: валовое содержание и содержание их форм нахождения (Курилов и др., 2007; Опекунов и др., 2012; Li *et. al.*, 2001). Валовое содержание ТМ показывает общее геоэкологическое состояние водоемов территории, также его значения необходимы для последующего определения региональных фоновых концентраций элементов. Однако полностью оценить потенциальную опасность высоких содержаний поллютантов на основе анализа только валового содержания ТМ нельзя. Потенциальное токсическое действие химических элементов зависит от их форм нахождения, а также типа связи с минеральными и органическими фазами-носителями. Для характеристики подвижности элементов используются понятия легкодоступные, умеренно доступные и труднодоступные формы (Tessier, 1979; Курилов и др., 2007; Ladonin & Karpukhin, 2011; Moore *et. al.*, 2015). Чем легче с помощью химических реагентов извлекается форма, тем мобильнее и потенциально опаснее она для экосистемы. Среди фаз-накопителей ТМ основную роль играют гумусовые вещества и глинистые минералы, а также гидратированные оксиды Mn и Fe. Наиболее подвижные формы ТМ первоочередно вовлекаются в биогеохимические циклы. В то же время, органическое вещество (гумусовые кислоты) и гидратированные оксиды Mn и Fe способны образовывать с металлами устойчивые соединения. Анализ всего спектра форм ТМ в ДО озер позволяет оценить их миграционную способность в системе, проанализировать вклад отдельных компонентов осадка в накопление данных химических элементов, а также спрогнозировать способность ДО к закреплению

дополнительного количества ТМ в условиях увеличения интенсивности техногенной нагрузки. В работе также уделено внимание исследованию гуминовых кислот как матрице-накопителю микроэлементов в донных отложениях озер. Гуминовые кислоты являются превалирующей фракцией гумусового вещества (Stevenson, 1985). Комплексообразующая способность гуминовых кислот зависит от их элементного состава и молекулярного строения, поэтому изучение данного аспекта важно для комплексной геохимической оценки озерных экосистем. Такой подход позволяет сделать адекватную эколого-геохимическую оценку состояния водного объекта, что является особенно актуальной задачей для аквальных систем, находящихся в условиях постоянного антропогенного воздействия на территориях с развитой урбанизационной и горнопромышленной инфраструктурой.

Значительный вклад в исследования поверхностных вод и ДО Российской части Европейской субарктики внесен сотрудниками Института географии РАН (Федорова, 1964), МГУ (Евсеев и Красовская, 1996), Института озераведения РАН (Большие озера Кольского полуострова, 1976; Озера различных ландшафтов Кольского полуострова, 1974), Института биологии Коми НЦ РАН (Зверева, 1969; Власова, 1988), ИПЭС КНЦ РАН (Моисеенко и др., 1996; 1997), но изучению геохимии осадконакопления уделялось недостаточное внимание. В настоящий момент озера Мурманской области продолжают комплексно изучаться сотрудниками Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, в том числе, геохимические особенности донных отложений (Даувальтер, 2012; Кашулин и др., 2012(a), (б); Мазухина и др., 2020). На территории самого города Мурманска находятся около 20 озер, испытывающих антропогенное влияние различной интенсивности. Большая часть водоемов активно используется населением в рекреационных целях, однако данные об экологическом состоянии водных объектов существенно ограничены. В данной работе в рамках совместных работ ИППЭС КНЦ РАН и СПбГУ автором впервые комплексно оценен весь спектр форм ТМ в донных

отложениях озер Мурманской области, а также исследованы элементный состав и строение гуминовых кислот.

Более того, в ходе комплексных исследований в настоящей работе впервые изучены морфология и химический состав техногенных частиц, отобранных из снежного покрова одного из озер Мурманска. Это позволило установить их источник, а также химические формы, в составе которых металлы попадают в водные объекты города. Ранее подобные исследования атмосферных осадков и техногенных частиц проводились в других районах региона (Gregurek *et. al.*, 1999; Даувальтер и др., 2009; Слуковский и Даувальтер, 2019; Опекунов и др., 2020).

Цель работы - комплексная оценка уровня аккумуляции ряда наиболее опасных элементов-загрязнителей окружающей среды (V, Co, Sn, Ni, Cr, Mn, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn), а также исследование их подвижности и потенциальной биодоступности в ДО малых озер Мурманской области (г. Мурманска, г. Кировска, п-ова Рыбачий).

В задачи исследования включены следующие аспекты:

- 1) оценка уровня накопления тяжелых металлов в ДО озер Кольского полуострова (валовое содержание) в сравнении с природным (фоновым) уровнем
- 2) анализ степени загрязнения озерных ДО с помощью статистических показателей
- 3) выявление основных форм нахождения тяжелых металлов в ДО
- 4) оценка устойчивости соединений металлов с компонентами донных отложений, а также исследование состава и строения гуминовых кислот ДО как фазы-накопителя металлов
- 5) исследование химического состава и морфологии техногенные частиц промышленной пыли, отобранной из снежного покрова одного из городских озер г. Мурманска
- 6) оценка временной трансформации соединений тяжелых металлов в толще современных ДО озер

Апробация работы

Статьи в рецензируемых журналах Web of Science and Scopus

1. Slukovskii Z., Dauvalter V., **Guzeva A.**, Denisov D., Cherepanov A., Siroezhko E. 2020. The Hydrochemistry and Recent Sediment Geochemistry of Small Lakes of Murmansk, Arctic Zone of Russia. *Water* 12, 1130.
2. Slukovskii Z. I., **Guzeva A. V.**, Dauvalter V. A., Udachin V. N., Denisov D. B. 2020. Uranium Anomalies in Recent Sediments of Lakes from the Northern Part of the Murmansk Region, Arctic. *Geochemistry International* 65 (12), 1231–1236.
3. **Guzeva A.**, Slukovskii Z., Dauvalter V., Denisov D. 2021. Trace elements fractions in sediments of urbanised lakes of the Arctic zone of Russia. *Environmental monitoring and assessment*. DOI: 10/1007/s10661-021-09166-z
4. **Guzeva A.**, Krylova E., Fedorova I., 2021. Environmental aspects of molecular composition of humic acids isolated from lake sediments of the permafrost-affected area of the Arctic. *Polish Polar Research*. DOI: 10.24425/ppr.2021.137142

Статьи в рецензируемых журналах ВАК (РИНЦ):

1. **Гузева А.В.**, Слуковский З.И., Денисов Д.Б., Черепанов А.А., Даувальтер В.А. 2019. Подвижные формы тяжелых металлов в донных осадках озер города Мурманска. *Труды Кольского научного центра РАН* 6 (1), 70-77 .
2. Слуковский З.И., **Гузева А.В.** 2019. Поиск техногенных частиц в снеге города Мурманска (первые данные). *Труды Кольского научного центра РАН* 6 (1), 222-226.
3. **Гузева А.В.**, Федорова И.В. 2020. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях озер о. Самойловский, дельта р. Лены. *Труды КарНЦ РАН. Серия: Лимнология* 9, 18–29.
4. **Guzeva A.V.**, Slukovskii Z.I., Myazin V.A. 2020. Geochemical features of lakes located in an urbanised area of the Russian Arctic (Murmansk region). *Limnology and Freshwater Biology* 4, 511-512.
5. Slukovskii Z.I., **Guzeva A.V.**, Dauvalter V.A. Vanadium as an indicator of the impact of fuel oiled thermal power plants on the environment: paleolimnological reconstructions. *Limnology and Freshwater Biology* 4, 513-514.
6. Слуковский З.И., **Гузева А.В.**, Григорьев В. А., Даувальтер В.А., Мицуков А. С. 2020. Палеолимнологическая реконструкция техногенного воздействия на экосистему оз.

Большой Вудъявр (Кировск, Мурманская область, Артика): новые геохимические данные. *Экология урбанизированных территорий* 4, 96-107.

Представление результатов на российских и международных конференциях:

1. The trace metals in the lake bottom sediments of the delta Lena, Samoylov Island / **Guzeva A.V.**, Fedorova I.V. - Students in Polar and Alpine Research Conference (SPARC) 2019", Brno, the Czech Republic 4-8 April 2019
2. Fedorova I., Dmitriev V., Shestakova E., **Guzeva A.**, Alekseeva N. 2019. Nonadditive parameters of arctic aquatic ecosystems // *19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019, 9 - 11 December*, 269-276.
3. Тяжелые металлы в современных отложениях оз. Большой Вудъявр: уровень накопления и формы нахождения / **Гузева А. В.**, Слуковский З. И., Даувальтер В. А. Мицуков А. С. Труды международной молодежной научной конференции. Том XIX / Под ред. В. В. Куриленко – СПб: СПбГУ, 2019. – с. 121-124.
4. Adaptation of the Arctic limnosystems to the climate change / Fedorova I., Shestakova, E., Bobrov N., **Guzeva A.**, Alekseeva N., Pashovkina A., Dvornikov Y. Реферат от 2019 AGU Fall Meeting, Сан-Франциско, Соединенные Штаты Америки 2019.
5. Lead In Sediments of Lakes of Arctic Urban Area (Murmansk Region, Russia) / Slukovskii Z.I., **Guzeva A.V.**, Dauvalter V.A., Denisov D.B., Cherepanov A.A - The International Symposium on Arctic Research (ISAR) – Arctic research: the decade past and the decade future. 2-6 March, 2020 / Abstracts / Tokyo, 2020.
6. Geochemical features of sediments of the lakes located in the Lena Delta, the Russian Arctic / **A.V. Guzeva**, I. V. Fedorova, N.K. Alekseeva, S. Evgrafova. Procces. Focus Siberian Permafrost – Terrestrial Cryosphere and Climate Change International Symposium Institute of Soil Science – Universität Hamburg 23 – 27 March 2020. – p.38 – *стендовый доклад*
7. Geochemical features and molecular composition of humic acids isolated from lake sediments of the Lena delta / **A.V. Guzeva**, I. V. Fedorova, E.A. Krylova - Terrestrial Cryosphere and Climate Change International Symposium Institute of Soil Science – Universität Hamburg 24-25 March 2021 - *стендовый доклад*

Работа выполнена в рамках следующих проектов:

1. Грант РФФИ №18-05-60291 «Адаптация арктических лимносистем к быстрому изменению климата»

2. Грант РФФИ №18-05-00897 «Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях малых озер Северо-Запада России с различной техногенной нагрузкой и геохимической спецификой территории водосбора»
3. Грант Президента Российской Федерации № МК-462.2019.5
4. Грант РНФ №19-77-10007 Экологическая оценка и прогноз устойчивого функционирования водных экосистем урбанизированных территорий Арктической зоны

Глава 1. Территория и объекты исследования

1.1. Территория исследования

Физико-географические характеристики. Мурманская область расположена на северо-западе европейской части России (Тельнова и др., 2013), на Кольском полуострове. Лишь западный и юго-западный участки области находятся на материке. Область относится к районам Крайнего Севера, почти полностью лежит севернее Полярного круга. К Мурманской области также принадлежат множество островов Баренцева и Белого морей. Северные берега региона омываются Баренцевым морем, а восточная и юго-восточная границы образуются берегами Белого моря.

В южной части климатические условия умеренно холодные, а в северные районы характеризуются субарктическим морским, смягчённым тёплым Северо-Атлантическим течением климатом. Это позволяет осуществлять судоходство круглый год в незамерзающем порту г. Мурманска. Средняя температура воздуха наиболее холодных месяцев (январь-февраль) составляет от -8°C на севере области (влияние теплого течения) до $-12...-15^{\circ}\text{C}$ в центральных районах. Летом, соответственно, $+8^{\circ}\text{C}$ и $+14^{\circ}\text{C}$.

Рельеф Мурманской области отличается большим количеством низин, возвышенностей, гор, а также впадин, занятых озерами и реками. Он формировался в течение последних 35 млн. лет в процессе так называемого неотектонического этапа развития земной коры – в результате эндогенных процессов выделились глыбовые горы и образовались тектонические впадины. Экзогенные (денудационные и аккумулятивные) процессы – деятельность рек, ручьев, других водотоков, ледников и их талых вод, ветра, морских волн и др. – также сыграли важную роль в формировании современного рельефа Кольского полуострова. Ледники двигались с севера и северо-запада, в основном из Скандинавии и многократно прокатывались по Кольскому п-ову. Ледниковые формы выражены цирками, трогами, бараньими лбами, котловинами выпахивания, долинами прорыва талых вод, озами, камами, ледниковыми и водно-ледниковыми грядами.

Реки и озера. Мурманская область является одним из самых озерно-речных краев России. Здесь сосредоточено около 110 тыс. озер площадью более 10 га и 18 209 рек длиной более 100 м. Многие реки и озера Мурманской области имеют промысловое значение и включены в рыбохозяйственный фонд. В реках и озерах встречается 34 вида рыбы.

Геологическое строение (Пожиленко и др., 2002). Территория Мурманской области расположена в пределах северо-восточной части Балтийского (Фенноскандинавского) кристаллического щита (рис. 1).

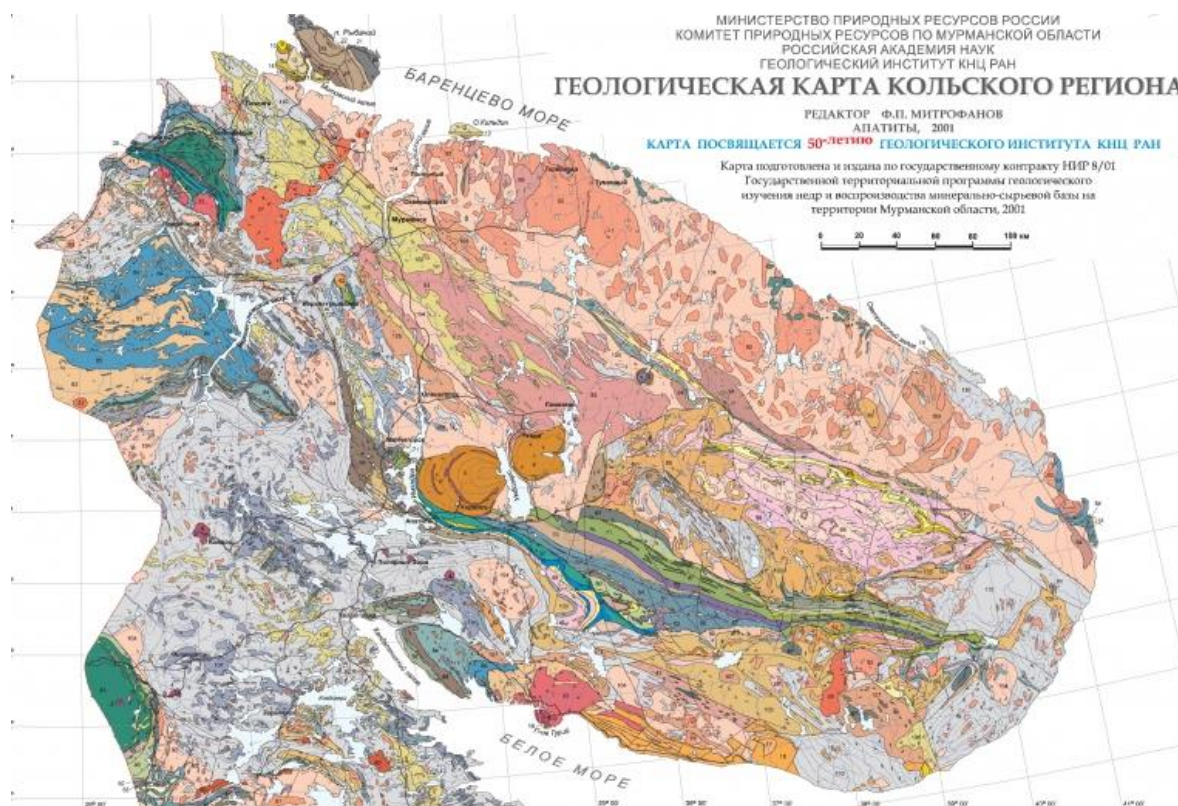


Рисунок 1. Геологическая карта Кольского полуострова (легенду см. ниже)
(<http://webmapget.vsegei.ru/index.html>) .

ЛЕГЕНДА

Осадочные и вулканогенные породы	Интрузивные породы	Преобладающий состав	Геологические подразделения	Осадочные и вулканогенные породы	Интрузивные породы	Преобладающий состав	Геологические подразделения
Карбон							
1	2	Ангиты, нефелиниты, пикриты, карбонатиты, доломиты, аргиллиты, туфопесчаники	Харловская серия (Вг)	60 61 62	63	Чарнокиты, граниты / монцодиориты, граниты / щелочные граниты, сиеиты	Нотозерский (НтЗС), Койгерский (КойМ) / Канозерский (КанМ)
		Щелочные сиеиты	Контотерский массив (КотМ)	64	65	Клинопироксениты, вериты	Райненерский (РисС), Порнегубский (ПргС), Застяйд (ЗисС)
3	4 5 6	Ультраосновные щелочные вулканиты, алеволиты, туфопесчаники, туфы	Харловская серия (Вг)	66	67 68	Габбро, перидолиты, вебстериты	
		Щелочные ультрамафиты / нефелиновые сиеиты / карбонатиты, дайки щелочных пород d_2 , трубки взрыва кимберлитов, щелочных пикритов, меланефелинитов	Хибинский (НбМ), Ловозерский (ЛовМ), Ковдорский (КовМ), комплекс мыса Турьего (ТурС), Саломатинский (СолМ), Африканда (АфМ), Себьяр (СебМ), Ловозерская серия (Л-С)	69	70	Нориты, габброанориты, диориты	Имандра-Сумий (ИмМ)
7	8	Азгитовые, пикритовые порфириты, гравелиты, песчаники, глинистые сланцы	Баренцевский комплекс (БтМС)	71 72	73	Габбро-анортозиты, габбро, диориты	Главного хребта (ГлавМ), Колвицкий (КолМ), Пыштин (ПыМ), Канадский (КанМ), Анисундур (АнС), Жемчужный (ЖемМ)
		Верхний (ранний) протерозой		74	75	Перидолиты, пироксениты, габброанориты / перидолиты, габброанориты	Монегорский (МонМ), Панская тундра (ПанМ), Федорова тундра (ФедМ), Ондозерский (ОндС), Оленокский (ОлС), Алауртинский (АлС), Нотозерский (НотС), Северкарельский (СеС)
9	10	Аркозовые, полимиктовые песчаники, алеволиты, аргиллиты	Пуманская (Пм), чаповская (Чп) свиты	76	77 78	Дуниты, гарбургиты	
		Кварцевые, аркозовые, полимиктовые песчаники, алеволиты с линзами фосфоритов	Куванская свита (КуС)	79	80	Риолито-дациты, дациты, андезиты-дациты	Сейдоречная (Сд) свита
11	12	Верхний рифей	Кархунинская свита (КхС)	81	82	Базальтовые порфириты, манделштейны, диабазы	Куштинская (КуС), виллаварская (ВилС)
13	14 15	Доломиты, мергели, алеволиты	Земельтинская (Зм), лихвинская (Лх) свиты	83	84 85	Кварциты, полевшлат-кварцевые метасланцы	Пурчанская (Пч) свита; кандалакшская (Кан), карека (Кр), куляк-кипер (Ку-Кп), корватундурская (Кр-Тунд)
16	17	Аркозовые, полимиктовые песчаники, алеволиты, пестроцветные аргиллиты	Порололоная (Пор), южнокильдинская (ЮК) свиты	86	87 88	Диабазы, туфобрекнии, амфиболиты	
18	19	Кварцевые, аркозовые песчаники, алеволиты / доломиты, известняки, алеволиты, аргиллиты	Паванская (Пав), пригонная (Прг) свиты	89	90	Аркозовые метасланцы, известняковые песчаники, известняки, конгломераты	
20	21	Полимиктовые конгломераты, аркозовые, кварцевые песчаники, алеволиты	Перхвинская (Пер), коровинская (Кор) свиты	91	92	Андезиты-базальты, амфиболиты	
22	23	Средний рифей	Терская свита (ТерС)	93	94	Кварцевые метасланцы, метарагвелиты	
24	25	Полимиктовые конгломераты, алеволиты, аргиллиты	Туринская свита (ТурС)	95	96 97	Нестратифицированные комплексы неопределенного возраста	
26	27	Полимиктовые конгломераты, алеволиты, аргиллиты	Скорбева (Ск), цинковогорская (Цг) свиты	98	99	Двуосновные, кварцполевошлатовые сланцы	Талынская (Тал) толща
28	29 30 31	Политиктовые конгломераты, элювиальные брекчи, красноцветные аркозовые песчаники	Зубовская свита (ЗубС)	100 101 102	103	Слюдяные, углеродистые, хлорит-амфиболитовые сланцы, амфиболиты, кварциты	Ликанская (Лик) толща
32	33	Политиктовые конгломераты, алеволиты с линзами конгломератов	Перевальная свита (ПрС)	104 105	106	Габбро-амфиболиты, метатриабазиты	Терский комплекс (ТерС)
34	35	Политиктовые конгломераты, алеволиты	Лонская свита (ЛонС)	107	108	Нориты, габброанориты, вебстериты	Ловозерский комплекс (ЛовС)
36	37	Политиктовые конгломераты	Мотовская свита (МотС)	109	110	Кислые гранулиты	Яуринская (Яур), лоттинская (Лот) толща
38	39	Политиктовые конгломераты брекчи, конгломераты, песчаники		111	112	Основные гранулиты / гранулиты среднего состава, эндриты	Лаландский комплекс (ЛалС)
40	41	Нижний (ранний) протерозой		113	114		
42	43	Калевий	Лидо-Адагубский (ЛидС), Ювоайский (ЮвМ) / Стрельнинский (СтрМ)	115	116		
44	45 46	Нерасчлененные карельские дайки мафитов d_1	Гремья-Вире (ГрМ), Ярозерский (ЯрМ), Вулмара (ВулМ) / Состынский (СосМ)	117	118	Субщелочные граниты	Йокангский (ЙокС), Западнокарельский (ЗпМ), Верхнепелонский (ВерС), Понойский (ПонМ), Белых тундр (БелТ), Сахаров (СарМ), Галгунский (ГалМ), Медвежий (МедС), Панский (ПанС), Потерянский (ПотС), Аниский (АнС), Песчаногорский (ПгС) свиты
47	48	Гранодиориты, граниты / лейкограниты	Порчунский (ПорС), Каскельярский (КасС), Умбинский комплекс (УмС)	119	120	Габбро, габбро-лабродориты; дайки мафитов d_1 / кварцевые монциты, монцодиориты	Зычуртская (ЗыС) свита / нерасчлененные
49	50	Дюритовые порфириты / кварцевые диориты, плагиограниты, эндриты, чарнокиты, порфирические граниты	Печенгский (ПечС), Солонозерский (СолС), Насонский (НасС)	121	122	Метагравелиты, метасланцы, аркозовые	Чевуртская свита (Чв) / (ЧвТ) свиты
51	52 53	Габбро, клинопироксениты, вериты	Томинский (ТомС), Серговый комплекс (СерС), Куолаварский (КуС)	123	124	Кварциты, мусковит-кварцевые, плагио-кианит-стариолитовые сланцы	Зоронинский (ЗорС), Варзинский (ВарС), Лактинский (ЛакС)
54	55	Габбро-диабазы, габбро-амфиболиты		125	126	Клиантомы, стариолит-клиантомы, силиманитовые с гранатом и углеродистые сланцы	Терберский (ТерС), Чудьярский (ЧудС)
56	57	Перидолиты, пироксениты		127	128	Лейкограниты, гранодиориты	Лидинский (ЛидС), Ковдорский (КовС), Устьпелонский (УстС)
58	59	Базальтовые порфириты, диабазы		129	130	Слюдяные, гранат-слюдяные парagneйсы и сланцы	Высокоземельская (ВыЗ), корватундурская (КрТ), иригорская (Ир) свиты
60	61	Базальты, зеленые и углеродистые сланцы, туфы пикритовых порфиритов		131	132	Гарбургиты / трихиты, габбро	Аларский (АларС) / Каскавский (КасС)
62	63	Переслаивание андезитовых и базальтовых порфиритов, туфов, алеволитовых сланцев		133	134	Кислые, средние метавулканы / гагиститовые гнейсы	Лейванская (Лей), безымянная (Без), арварченская (Ар), аронтедурская (АрТ) свиты / лейванская толща
64	65	Туфосланцы, филлиты с линзами карбонатных сланцев / песчаники, сланцы с линзами карбонатных пород, и кварцитов		135	136	Основные метавулканы, метакматиты / метавулканы среднего, кислого и основного состава / конгломераты, метасланцы, основные и кислые метавулканы, кварциты	Патчова (Пат), полмок (Пол), пелонная (Пел), каскавская (Кас), иригорская (Ир), вельдвинская (Вел), корватундурская (КрТ), урувская (УруС) свиты, енисей (Ен) комплекс
66	67	Людиковий		137	138	Слюдяные, гранат-слюдяные парagneйсы и сланцы, конгломераты, кварциты	Коловская (Кол), песчанозерская (Пес), кинемурская (Кин), каскавская (Кас), лейванская (Лей), Устьпелонская (УстС), Центральная (ЦентС), Мурманская (МурС), Терский (ТерС), Упелонский (УпелС), Ингорский (ИнГ) / Лумбовский (ЛумС), Веже-тундровский (ВетС), Канетяр (КанМ)
68	69	Диабазовые, пикритовые порфириты, туфы, туфобрекнии, подущенные лавы		139	140	Гранодиориты, тонаиты, плагиограниты / эндриты	
70	71	Филлиты, хлорит-серпичитовые сланцы / кварц-серпичитовые, карбонатные сланцы / конгломераты, песчаники		141	142		
72	73	Габбро, пироксениты		143	144		
74	75	Перидолиты, пироксениты		145	146		
76	77	Ятулий		147	148		
78	79	Риолиты, дациты, андезиты-дациты, туфы / диабазы, туфы, туфобрекнии		149	150		
80	81	Аркозовые песчаники, кварциты / известняки, доломиты / алеволитовые сланцы, филлиты		151	152		
82	83	Диабазы, базальтовые, андезитовые порфириты, туфы, щелочные базальты		153	154		
84	85	Кварциты, аркозовые песчаники, сланцы / известняки, доломиты, карбонатные сланцы		155	156		
86	87	Сарилий		157	158		
88	89	Пикритовые, диабазовые порфириты, туфы / риолиты, дациты, туфы		159	160		
90	91	Конгломераты, полимиктовые, аркозовые песчаники, кварциты, сланцы		161	162		

Основные черты строения коры Балтийского щита обусловлены историей ее формирования и последующим преобразованиями. К главным докембрийским структурным провинциям щита относятся Лапландско-Кольско-Карельская (в пределах которой находится Мурманская область), Свеко-Феннская и Свеко-Норвежская. Современная геологическая структура Балтийского щита отражает суммарный эффект многочисленных эндогенных и экзогенных процессов, которые протекают здесь с архея по кайнозой. Наиболее ранние корообразующие процессы в регионе являются позднеархейскими - раннепротерозойскими (2.9 - 2.5 млрд. лет), когда в результате многоэтапных процессов были сформированы интрузии базит-гипербазитов расслоенного интрузивного комплекса (Мончеплутон, Федорово-Панский массив, массив г. Генеральской, массивы Имандровского комплекса) и габбро-анортозитов (массивы Пыршин, Главный хребет, Кандалакшский, Колвицкий), друзитов Беломорья, массивов Лицко-Урагубского и Стрельнинского комплексов гранодиоритов и мн. др.

Позднепротерозойские структуры сложены осадочными породами, образовавшимися в платформенных условиях. Они представлены различными типами осадочных пород, распространенных в эрозионных останцах прибрежных частей Кольского п-ова, а также слагающих о. Кильдин, п-ова Рыбачий и Средний. Породы этого возраста залегают субгоризонтально на юге, а на севере — моноκлинально, с падением на север и северо-восток.

Палеозойские структуры представляют собой крупные интрузивные плутоны центрального типа, сложенные разнообразными щелочными породами (Хибинские и Ловозерские тундры) и меньшие по площади массивы ультраосновных-щелочных пород (Ковдор, Себлявр, Африканда и др.). Данные массивы являются основой рудной базы промышленно-производственного комплекса Мурманской области. В них сосредоточены уникальные, мирового значения месторождения апатит-нефелиновых, медно-никелевых, железных, титановых и редкометалльных руд (тантал, ниобий, редкие земли), кроме того, здесь также встречаются флогопитовые и вермикулитовые руды.

Геологические тела мезозойского возраста в основном представлены редко сохранившимися каолинистыми корами выветривания, мощность которых составляет от 2 до 30 м, ширина до сотен метров, а протяженность - до 1 км. Наиболее крупные залежи расположены в предгорьях Ловозерских тундр и в Прихибинье к югу от Хибин.

На территории Кольского полуострова многообразно представлены образования кайнозойской эры (неоген-четвертичное время). Фактически в этот период был сформирован современный морфологический облик Кольского региона. Из неогеновых образований известны коры выветривания (мощность достигает 50 и более метров) на

водораздельных пространствах, пологих склонах возвышенностей и предгорных равнинах. Четвертичные отложения на территории Мурманской области распространены почти повсеместно и представлены разновидностями рыхлых осадков разного генезиса. Большая часть из них образовалась в результате деятельности ледников: эрратические валуны, донные морены, образования краевых зон ледников и ледниковых потоков, маргинальные и межлопастные краевые образования, рецессионные ледниковые и водно-ледниковые образования последней фазы оледенения.

Горнопромышленный комплекс и другие источники антропогенного влияния.

Мурманская область – промышленно развитый регион Арктической зоны РФ. Здесь известно большое количество месторождений и рудопроявлений минеральных ресурсов. К наиболее крупным предприятиям региона относятся:

- «Апатит» (Апатиты, Кировск) — производство апатитового концентрата
- «Кандалакшский алюминиевый завод» (Кандалакша) — производство первичного алюминия
- «Кольская горно-металлургическая компания» (Мончегорск, Заполярный, Никель) — производство никеля, рафинированной меди, серной кислоты
- «Оленегорский ГОК» (Оленегорск) — производство железорудного сырья
- Ковдорский горно-обогатительный комбинат — производство апатитового, бадделеитового и железорудного концентратов

Из-за активного развития горнодобывающей отрасли, а также развитой городской инфраструктуры показано, что приоритетными загрязнителями региона являются тяжелые металлы, нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды (в частности, бензапирен), а также летучие компоненты – SO_2 и NO_2 (Даувальтер и др., 2015). Были выявлены как локальный процесс загрязнения природных водных объектов территории соединениями таких металлов, как Cu, Ni, Co, так и глобальное загрязнение северного полушария Pb, Cd, Sb, Hg (Vinogradova *et. al.*, 2017; Расына & Расына, 2001).

1.2. Объекты исследования

В работе были исследованы озера урбанизированных территорий г. Мурманска, г. Кировска, на которые оказывает воздействие горнопромышленные объекты, а также городская инфраструктура. Кроме того, в качестве условно-фоновое озеро исследовано оз. L2Ryb20 на п-ове Рыбачий (рис. 2).

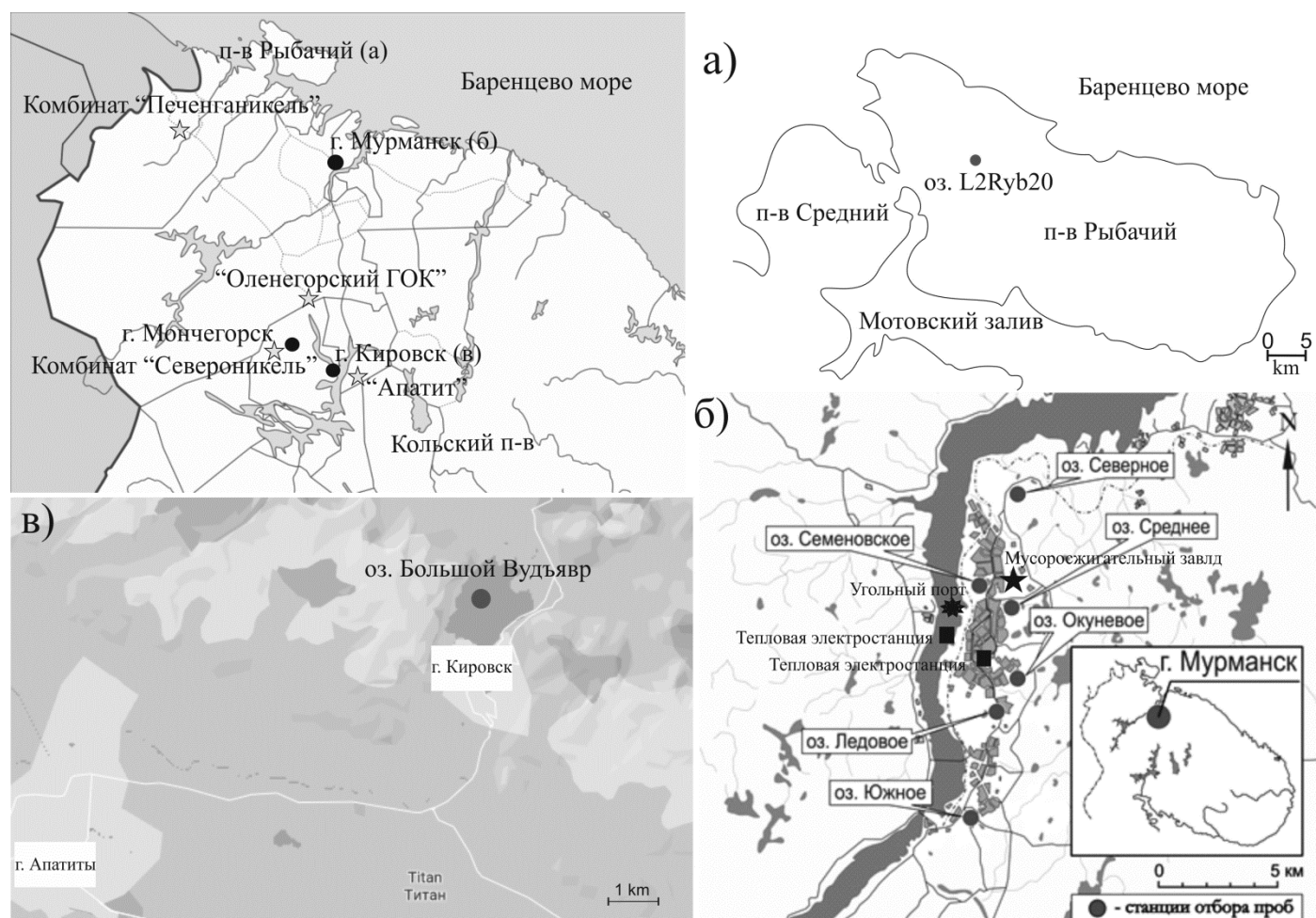


Рисунок 2. Карта-схема расположения объектов исследования

Озера урбанизированной территории г. Мурманска активно используются жителями в рекреационных целях. В рамках данного исследования были изучены 5 озер, расположенные в разных частях города: Северное, Семеновское, Среднее, Окуновое, Ледовое (рис 2(б)).

Их морфометрические характеристики, изученные ранее (Slukovskii *et. al.*, 2020 (а)), приведены в таблице 1. Известно также, что вода озер Северного и Семеновского относится к хлоридному классу и натриевой группе, а озер Среднего и Окунового – к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Кроме того, в воде городских озер отмечаются повышенные значения рН, минерализации, концентраций главных ионов, биогенных элементов и тяжелых металлов по сравнению с фоновыми.

Морфометрические параметры озер г. Мурманска

Озеро	Площадь зеркала, км ²	Длина береговой линии, м	Глубина, м	
			Максимальная	Средняя
Северное	0.009	520	3.9	1.75
Семеновское	0.213	3200	11.3	2.4
Среднее	0.248	1990	23.5	7.7
Окуновое	0.048	1270	5.6	2.3
Ледовое	0.040	780	15.7	7.8

Согласно ежегодному сбору данных о состоянии окружающей среды Мурманской области (Ежегодные..., 2020), основными источниками загрязнения территории Мурманска являются предприятия энергетического комплекса (рис. 2). В первую очередь, это ПАО «Мурманская ТЭЦ», которая работает с 1930-х годов. Предприятие объединяет три главных объекта: центральную ТЭЦ, расположенную в центре города, и две котельные – Южную и Восточную, которые расположены в южной и северо-восточной частях Мурманска, соответственно. В 1960-х электростанция перешла на использование мазута в качестве основного топлива и является одним из немногих в России, использующих его до сих пор. При сжигании мазута образуется летучая зола, обогащенная Ni и V, так как оба этих металла являются примесями нефти и продуктов ее переработки (Геллер, 1965; Сает и др., 1990; Расуна & Расуна, 2001). Несомненно, значительный вклад в загрязнение окружающей среды Мурманска и его озер также вносит деятельность АО «Мурманский морской торговый порт», которое осуществляет погрузку и выгрузку угля, и завод по переработке твердых бытовых отходов (Slukovskii *et. al.*, 2020).

Озеро L2Ryb20 расположено на п-ове Рыбачий (рис. 2). Максимальная глубина – 1.5 м, средняя – 1 м.

Комбинат «Печенганикель» является ближайшим крупным источником загрязнения и располагается от исследуемого озера на расстоянии 50-70 км. На предприятии перерабатываются медно-никелевые сульфидные руды, представленные такими минералами, как пентландит (Fe,Ni)₉S₈, халькопирит CuFeS₂, кобальтин (Co,Ni)AsS, никелин NiAs, галенит PbS, сфалерит ZnS, хромит FeCr₂O₄, минералами платиновой группы (арсениды, теллуриды, селениды) и другими (Gregurek *et. al.*, 1999). Поэтому в составе производственной пыли комбината помимо соединений S, Ni и Cu, присутствуют и сопутствующие им ТМ и металлоиды (Co, Zn, Pb, Cr, Cd, Hg, As, Fe, Se,

Те), а также петрогенные щелочные и щелочноземельные металлы и другие элементы. Ранее в колонках ДО других озер данной территории были обнаружены значительные увеличения валовых содержаний Cu, Ni, Co, As от более древних слоев осадка к современным, что, вероятно, связано с атмосферными выбросами комбината «Печенганикель» (Даувальтер и др., 2018).

Озеро Б. Вудъявр – самый крупный внутренний водоем Хибинского массива (рис. 2). Он относится к классу малых озер (площадь зеркала 3.26 км²). Максимальная глубина – 40 м.

В северо-восточную часть оз. Б. Вудъявр поступают сточные воды рудников "Расвумчоррский" и "Кировский" (ОАО "Апатит"). На озеро оказывает слияние городская инфраструктура - автомобильные и железнодорожные пути сообщения, связывающие г. Кировск с рудниками. Ранее проводившиеся исследования ДО оз. Б. Вудъявр (Югай и др., 2013) выявили высокий уровень загрязнения водоема металлами, в частности Cu, Zn, Ni, Sr и др. При этом химическое загрязнение озера сказалось на развитии живых организмов водоема: была отмечена трансформация состава диатомового комплекса оз. Б. Вудъявр в период интенсивной антропогенной нагрузки на водный объект (Денисов и др., 2006).

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1. Полевой этап работ

Отбор проб донных отложений производился в зимний период 2019-2020гг с ледового покрова озер. Колонки ДО отбирались при помощи гравитационного проботборника открытого типа в самых глубоководных точках каждого озера. Данные о количестве и размерах колонок представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Данные о колонках донных отложений, отобранных в озерах Мурманской обл.

Местоположение	Озеро	Глубина в точке отбора, м	Размеры колонок, см
г. Мурманск	Северное	3.9	39
	Семеновское	11.3	30
	Среднее	23.5	40
	Окуновое	5.6	37
	Ледовое	15.7	30
г. Кировск	Б. Вудъявр	37.4	27 и 23
п-ов Рыбачий	L2Ryb20	1.5	18 и 13

После отбора колонки разделялись на слои: для анализа валового содержания металлов – по 1 см, для анализа форм нахождения металлов – по 5см. Далее пробы помещались в пластиковые контейнеры, хранились при температуре 4°C, доставлялись в лабораторию и высушивались до воздушно-сухого и абсолютно сухого состояния.

Отбор пробы снега с техногенными частицами (промышленная пыль) производился в апреле 2019г на оз. Среднем (г. Мурманск). Проба отбиралась методом конверта в пластиковый контейнер. Для исследования брался только самый верхний слой, имеющий серый оттенок из-за присутствия различных вкраплений. Объем пробы составил 1 л.

2.2. Лабораторная подготовка проб донных отложений

Анализ содержания рассеянного органического вещества в ДО осуществлялся согласно ГОСТ 23740-2016 (потери при прокаливании при 550°C в течение 5 ч) в аналитической лаборатории ИНОЗ РАН-СПб ФИЦ РАН.

Подготовка проб для анализа валового содержания металлов производилась на базе Института геологии КарНЦ РАН. Разложение образцов осуществлялось путем

полного кислотного вскрытия в открытой системе. Аналитические навески образцов массой 0.1 г растворялись в смеси кислот HClO_4 , HF , HCl , HNO_3 и H_3BO_3 . Каждая проба подготавливалась в двукратной повторности. Вместе с анализируемыми образцами проводили разложение холостых проб и одного стандартного (контрольного) образца (химический состав донного ила озера Байкал БИЛ-1 – ГСО 7126-94).

Для исследования форм нахождения ТМ в почвах и ДО в настоящее время существует ряд методик, в которых используют различные схемы последовательной экстракции (Malo, 1977; Tessier *et al.*, 1979; Förstner, 1982; Samanidou & Fytianos, 1987; Gruebel *et. al.*, 1988; Moore, 2015). На каждой следующей стадии извлекаются все более прочно связанные с фазой-носителем ТМ, то есть их подвижность в системе уменьшается. В данном исследовании нами была выбрана наиболее оптимальная схема, позволяющая максимально сохранить баланс между селективностью фракционирования и риском вторичного поглощения ионов металлов компонентами ДО. Используемые экстрагирующие реагенты оказывают влияние либо на отдельную группу компонентов осадка (например, на несиликатные соединения железа), либо на определённый тип связи ионов металлов с твердыми фазами-носителями (например, вытеснение обменных катионов из поглощающего комплекса ДО). В результате обработки пробы ДО реагентами в раствор переходят ионы и соединения, которые можно объединить в одну фракцию (фазу) ТМ.

Для постадийной экстракции форм ТМ в работе использовались следующие реагенты (Ladonin & Karpukhin, 2011; Опекунов и др., 2012):

1. 1М раствор MgCl_2 для извлечения обменных форм металлов
2. 1М раствор $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$, pH 5 для извлечения металлов специфически сорбированных различными компонентами осадка
3. Раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 11 для извлечения металлов, связанных с органическим (гумусовым) веществом донных осадков
4. 0.04М $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ в 25% CH_3COOH , pH 2 для экстракции тяжелых металлов, связанных с гидратированными оксидами Fe и Mn
5. Остаточная (устойчивая) фракция, вычисляемая при помощи вычитания суммы результатов предыдущих пяти фаз из валового содержания химического элемента.

Выделение гуминовых кислот из поверхностного слоя донных отложений (0-10 см) для последующего анализа их состава и строения производилась по опубликованному протоколу IHNS (Swift, 1996).

Подготовка пробы снега для исследования техногенных частиц осуществлялась в лаборатории Института геологии КарНЦ РАН. После таяния снега вода фильтровалась на

бумажный фильтр, осадок высушивался и просеивался через сито (размер ячейки 0.1 мм). Далее сухой осадок смешивался с эпоксидной смолой и наносился на стекло. После затвердевания смеси образец был отполирован и покрыт тончайшим слоем углерода для исследования при помощи электронного микроскопа (СЭМ) VEGA II LSH.

2.3. Методы химического анализа проб донных отложений и снега

Содержание химических элементов во всех вытяжках из проб ДО определяли масс-спектральным методом на приборе XSeries-2 ICP-MS (Thermo Ficher Scientific) на базе аналитического центра Института геологии КарНЦ РАН. Каждая проба измерялась в двукратной повторности, результат принимался за истинный, если разница между измерениями не превышала 20%.

Элементный анализ образцов гуминовых кислот осуществлялся на базе Ресурсного центра СПбГУ («Методы анализа состава вещества») на анализаторе Еуго EA3028-НТ (EuroVector, Италия). Сжигание образцов проводилось при температуре около 1300°C. Данные были скорректированы на содержание воды и золы. Процентная концентрация кислорода рассчитывалась по разнице общей массы образца и гравиметрической концентрации С, N, H и зольности.

ИК-спектры образцов гуминовых кислот записывали в диапазоне 4000–500 см⁻¹ на FTIR-спектрометре IRAffinity (Shimadzu Corporation, Япония) на базе Ресурсного центра СПбГУ («Методы анализа состава вещества»). Все образцы прессовались в таблетки KBr. Спектры были записаны при комнатной температуре.

Анализ техногенных частиц из снежного покрова оз. Среднего осуществлялся при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA II LSH на базе аналитического центра Института геологии КарНЦ РАН. Применявшийся метод обратно-рассеянных электронов несет информацию о распределении электронной плотности, то есть чем выше концентрация элементов с большим атомным номером, тем больший сигнал с BSE-детектора имеется. В ходе анализа производился поиск частиц, содержащих тяжелые металлы, которые являются главными агентами антропогенного загрязнения окружающей среды.

2.4. Статистическая и графическая обработка полученных данных

Результаты ICP-MS были статистически обработаны. Рассчитаны средняя арифметическая, стандартное отклонение, медиана, а также коэффициенты корреляции по методу Спирмена. Статистические расчеты выполнены при помощи программы Microsoft

Excel 2010. Для графической иллюстрации результатов использованы программы Inkscape 0.48.4 and CorelDraw Graphics Suite 2019.

Экологическая интерпретация геохимических данных для валовых содержаний тяжелых металлов выполнена на основе расчета индекса антропогенной нагрузки (Pollution Load Index (PLI)) (Tomlinson *et. al.*, 1980; Suresh *et. al.*, 2011):

$$PLI = (CF_1 * CF_2 * ... CF_n)^{1/n},$$

где CF – это коэффициент концентрации (отношение концентрации металла к фоновому значению этого элемента). В зависимости от величины индекса PLI уровень загрязнения может быть оценен как низкий ($PLI < 1$), умеренный ($1 < PLI < 2$), высокий ($2 < PLI < 3$) и экстремально высокий ($3 < PLI$).

Индекс геоаккумуляции ТМ I_{geo} в ДО каждого из озер был рассчитан по формуле:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C}{1.5 \times B} \right),$$

где C – концентрация ТМ в исследуемом слое ДО, B – фоновая концентрация исследуемого элемента, определенная в самом нижнем слое колонки ДО (Müller, 1979). В зависимости от величины индекса уровень загрязнения озера тем или иным металлом может быть оценен по следующей шкале: незагрязненный водоем ($I_{geo} \leq 0$), уровень от незагрязненного до умеренно загрязненного ($0 < I_{geo} < 1$), умеренно загрязненный водоем ($1 < I_{geo} < 2$), уровень от умеренного до сильного загрязнения ($2 < I_{geo} < 3$), сильно загрязненный водоем ($3 < I_{geo} < 4$), уровень от сильного до экстремального загрязнения ($4 < I_{geo} < 5$) и экстремально загрязненный водоем ($I_{geo} > 5$).

Оценку степени риска для водной экосистемы с точки зрения подвижности (легкодоступности) металлов проводили с применением показателя вероятности вторичного загрязнения воды (RAC) (Perin *et. al.*, 1985; Passos *et. al.*, 2010). в поверхностном слое осадков (0-10см) – наиболее активно взаимодействующем с водной толщей и являющийся местообитанием бентических сообществ. Индекс RAC учитывает силу связи металлов с донными отложениями (в зависимости от процентного содержания обменной и карбонатной фракции металла). Согласно данному показателю выделяют 5 степеней риска: $< 1\%$ – отсутствие риска, $1-10\%$ – низкая степень, $10-30\%$ – средняя, $30-50\%$ – высокая, $> 50\%$ – очень высокая.

Результаты элементного анализа гуминовых кислот: для расчета соотношений C/N, C/H, O/C использовались мольные доли C, H, N, O. Атомные отношения C/N, C/H, O/C используются для идентификации гуминовых веществ из разных источников с целью мониторинга их структурных изменений в различных средах (Steelink, 1985). Индексы $H/C_{mod} = (H / C) + 2 (O / C) \times 0,67$ (количество замещенных атомов водорода в ГК) и W

(степень окисления) = $(2O - H) / C$ рассчитывались по формуле (Орлов 1985). Одним из наиболее широко используемых подходов для графического представления элементного состава и структуры ГК из почв (который также может быть использован для отложений) является метод, описанный Кляйнхемпелем (1970). Метод основан на графическом представлении данных в координатах $H/C_{mod} - O / C$, чтобы продемонстрировать вклад окисления и конденсации в изменения элементного состава ГК (Lodygin *et. al.*, 2014; Polyakov *et.al.*, 2019; Polyakov & Abakumov, 2020).

Глава 3. Результаты исследований донных отложений озер Мурманской области

3.1. Валовое содержание металлов и металлоидов в донных отложениях озер.

Результаты геохимических анализов озер г. Мурманска показали, что относительно кларка континентальной земной коры (Wedepohl, 1995) современные осадки оз. Окуневого обогащены V и Sn (слой 0-5 см), Ni (слой 0-10 см), Pb, Sb и Zn (слой 0-20 см), а также Cd и Cu (все слои) (рис. 3). Кроме этого, во всех слоях ДО оз. Окуневого обнаружены пониженные содержания Mn и Cr, а в слоях 25-37 см – Sn, Sb и Pb.

Осадки оз. Семеновского значительно обогащены Co (слой 5-20 см), V, Ni, Zn, Sb, Pb и Sn (слой 0-20 см), а также во всех изученных слоях колонки (до глубины 38 см) – Cd и Cu (рис. 3). В самом нижнем слое осадков оз. Семеновского (33-38 см) отмечены относительно пониженные содержания Cr, Mn, Co, Ni, Sn, Sb и Pb.

В оз. Северном также (во всех слоях до глубины 43 см) (рис. 3) результаты показали относительно повышенные концентрации Cd. Кроме того, отложения этого озера сильно обогащены V и Ni (слой 0-10 см) и Sb, Sn, Pb, Zn и Cu – слой 0-25 см. С другой стороны, все исследованные слои колонки осадков из оз. Северного обеднены Cr и Mn, а в слоях 39-43 см отмечается крайне низкое содержание Sn, Sb, Pb и V.

Современные осадки оз. Среднего обогащены относительно кларка земной коры Mn, Co, V и Sn (слой 0-5 см), Ni (слой 0-10 см), Sb и Pb (слой 0-15 см), Zn (слой 0-25 см) и Cd и Cu (все изученные слои осадков оз. Среднего (рис. 3). В тоже время исследованные осадки заметно обеднены в слое 15-40 см Mn, Co и Sn.

В целом в озерах Семеновском, Среднем, Северном, Окуневом (особенно в самых верхних слоях ДО) отмечается относительно высокий уровень обогащения Cd, Pb, Sb, Zn и Cu. В озерах Семеновском, Северном и Среднем выявлены сильные превышения кларка в слоях осадков не глубже 10 см по V и Ni. Почти во всех ДО городских озер Мурманска зафиксированы низкие концентрации Mn и Cr.

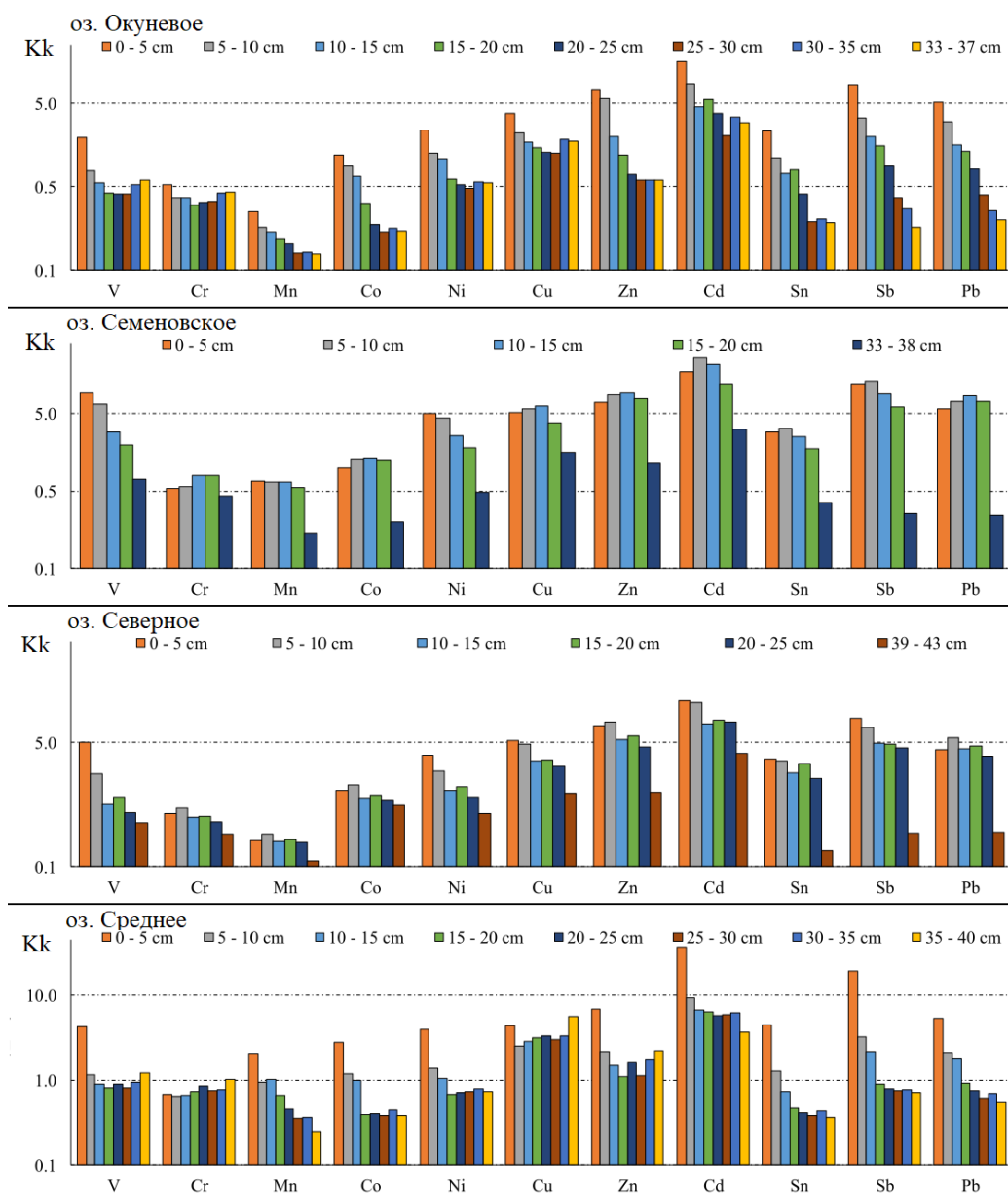


Рисунок 3. Отношения концентраций металлов в слоях донных отложений озер г. Мурманска к кларку континентальной коры (Wedepohl, 1995)

*Kk - Коэффициент концентрации (концентрация металла в ДО/кларк)

Известно, что средняя скорость седиментации в малых озерах Северной Фенноскандии и Мурманской области варьирует от 0.3 до 1.25 мм в год (Rognérud, 2000; Даувальтер, 2012; Даувальтер и др., 2015; Slukovskii *et. al.*, 2020 (a)), поэтому слои ниже 30-35 см в данных озерах можно отнести к условно-фоновым, сформировавшимся в доиндустриальный период развития региона.

Другая ситуация наблюдалась в колонке донных отложений оз. Ледового: все слои (рис. 4) также характеризуются относительной обогащенностью Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, Pb.

Для Ni и V K_k (коэффициенты концентрации) составляют 2-3 по всей глубине колонки. В целом, стоит отметить, что вертикальной стратификации в распределении валовых содержаний металлов в ДО оз. Ледового не выявлено. Вероятно, это может быть обусловлено дноуглубительными работами, которые по свидетельству местных жителей проводились в данном озере, что могло нарушить стратификацию донных отложений – данное обстоятельство подтвердилось нашими результатами. Кроме того, фоновые (доиндустриальные) слои осадков в данном озере могут находиться глубже 50-60 см, поэтому не были затронуты при пробоотборе.

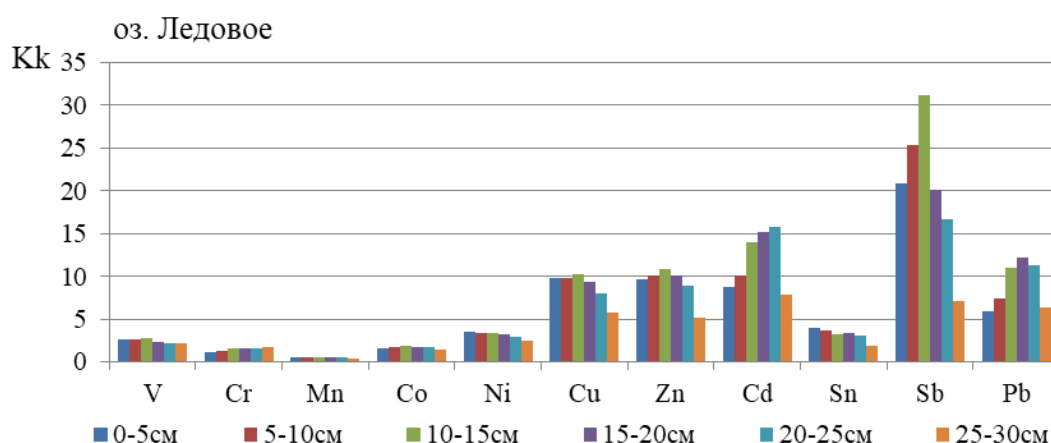


Рисунок 4. Отношения концентраций металлов в слоях донных отложений оз. Ледового (г. Мурманск) к кларку континентальной коры (Wedepohl, 1995)

* K_k - Коэффициент концентрации (концентрация металла в ДО/кларк)

В качестве фонового уровня металлов для ДО озер были выбраны значения, установленные для озер Карелии (Slukovskii 2020 (a)), так как территория республики граничит с Мурманской областью и имеет схожее с ней геологическое строение. В современных осадках озер г. Мурманска установлены превышения практически по всем изученным элементам. Так, в оз. Окуновом (рис. 5) отмечены превышения фона по Cu (слой 0-5 см), V, Zn и Cd (слой 0-10 см), Co и Ni (слой 0-15 см), Sn и Sb (слой 0-20 см) и Pb (слой 0-25 см). Самые большие коэффициенты концентрации ($K_k > 5$) установлены для V, Ni, Zn, Sn, Sb и Pb.

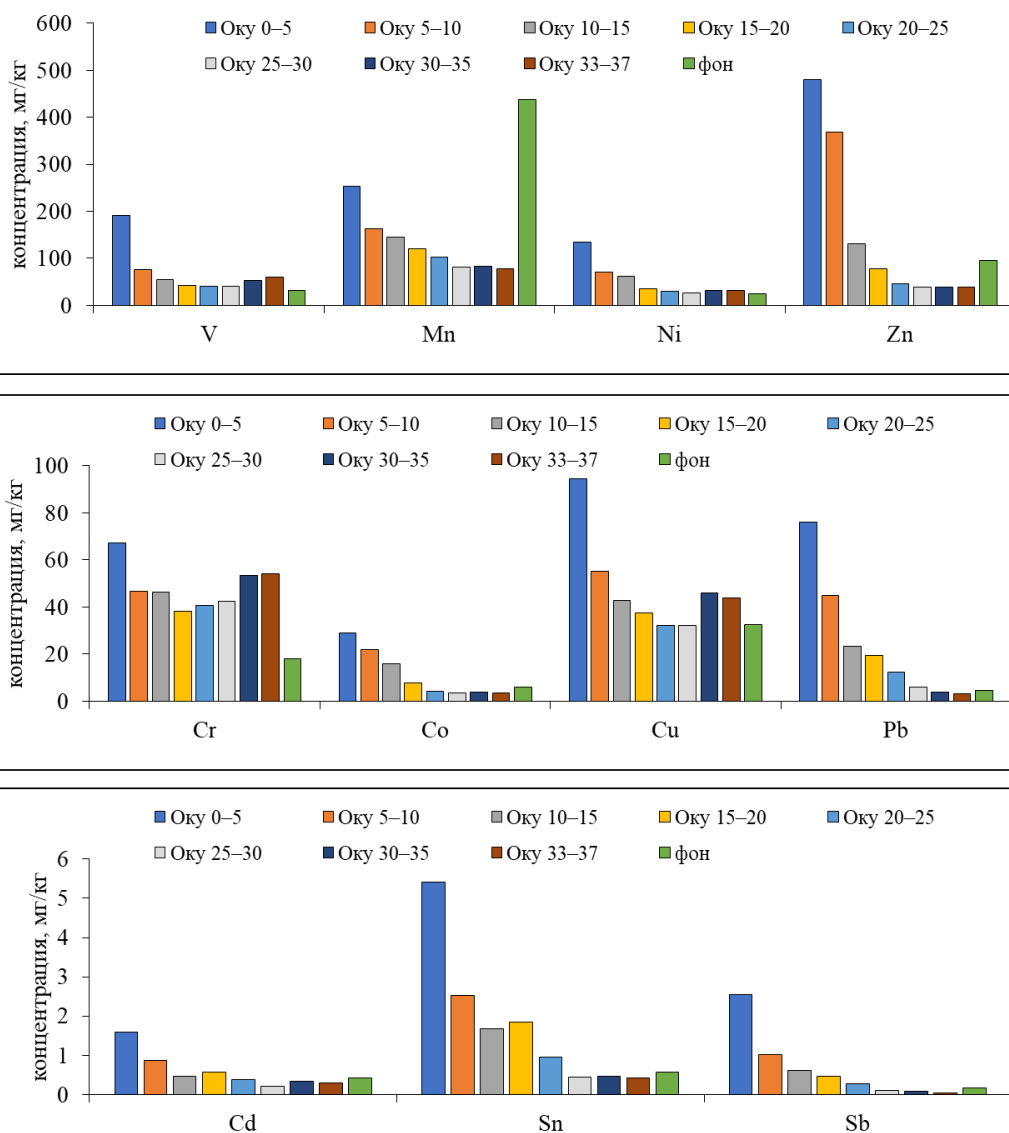


Рисунок 5. Сравнение концентраций металлов в слоях колонки донных отложений оз. Окуневого с фоновыми значениями для оз. Карелии (Slukovskii 2020 (a)).

В осадках оз. Семеновского (рис. 6) выявлены превышения фона по Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, Pb (слой 0-20 см) и по V и Cr – все изученные слои. В ДО данного водоема установлены превышения по Ni и Sn с $K_k > 10$, а также по V, Sb и Pb с $K_k > 20$.

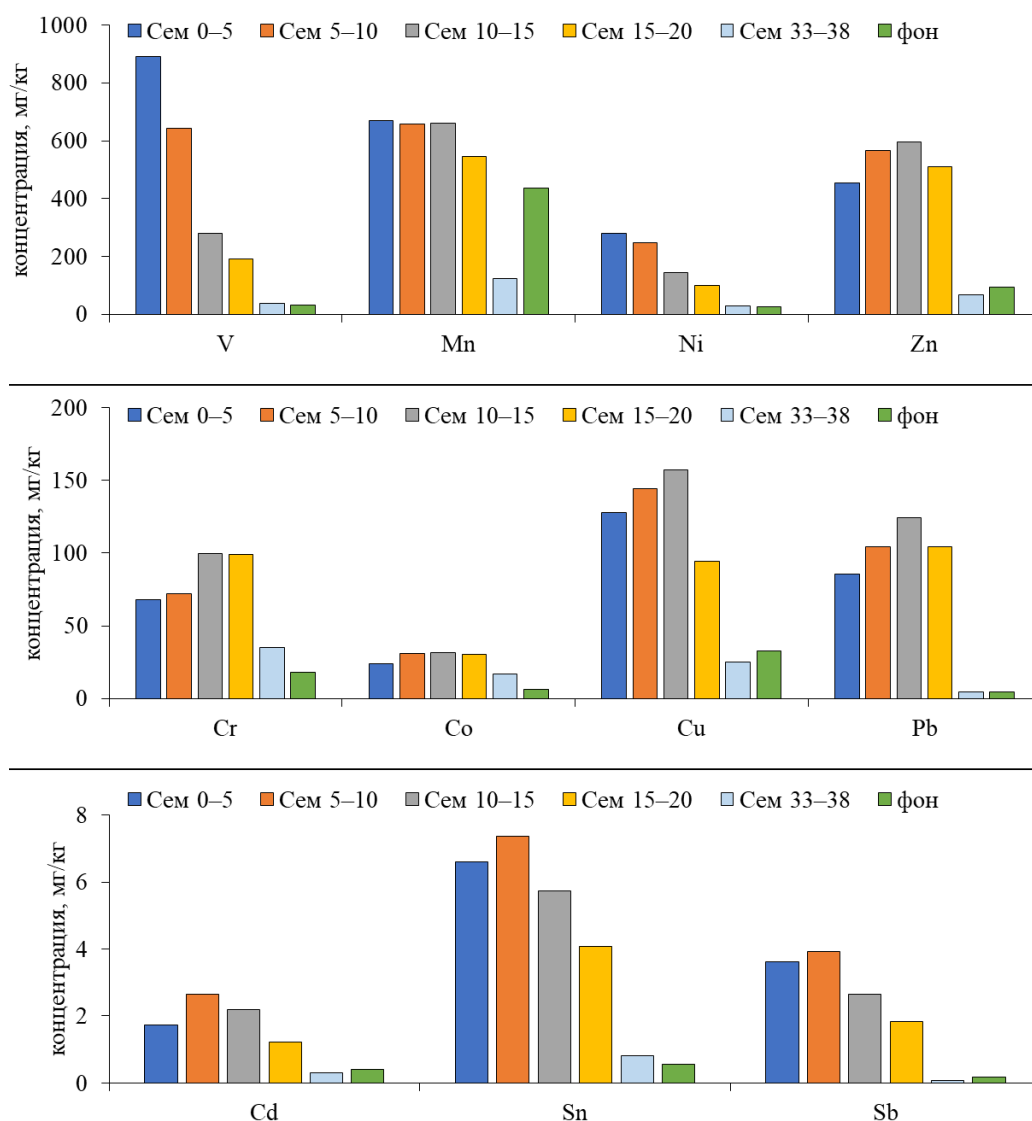


Рисунок 6. Сравнение концентраций металлов в слоях колонки донных отложений оз. Семеновского с фоновыми значениями для оз. Карелии (Slukovskii 2020 (a)).

Отложения оз. Северного (рис. 7) характеризуются превышением фона по V и Cu (слой 0-20 см), Ni, Cd, Sn, Sb и Pb (слой 0-25 см) и Cr и Co (все слои ДО). Наибольшие коэффициенты концентрации (>10) установлены для V, Sn, Sb и Pb.

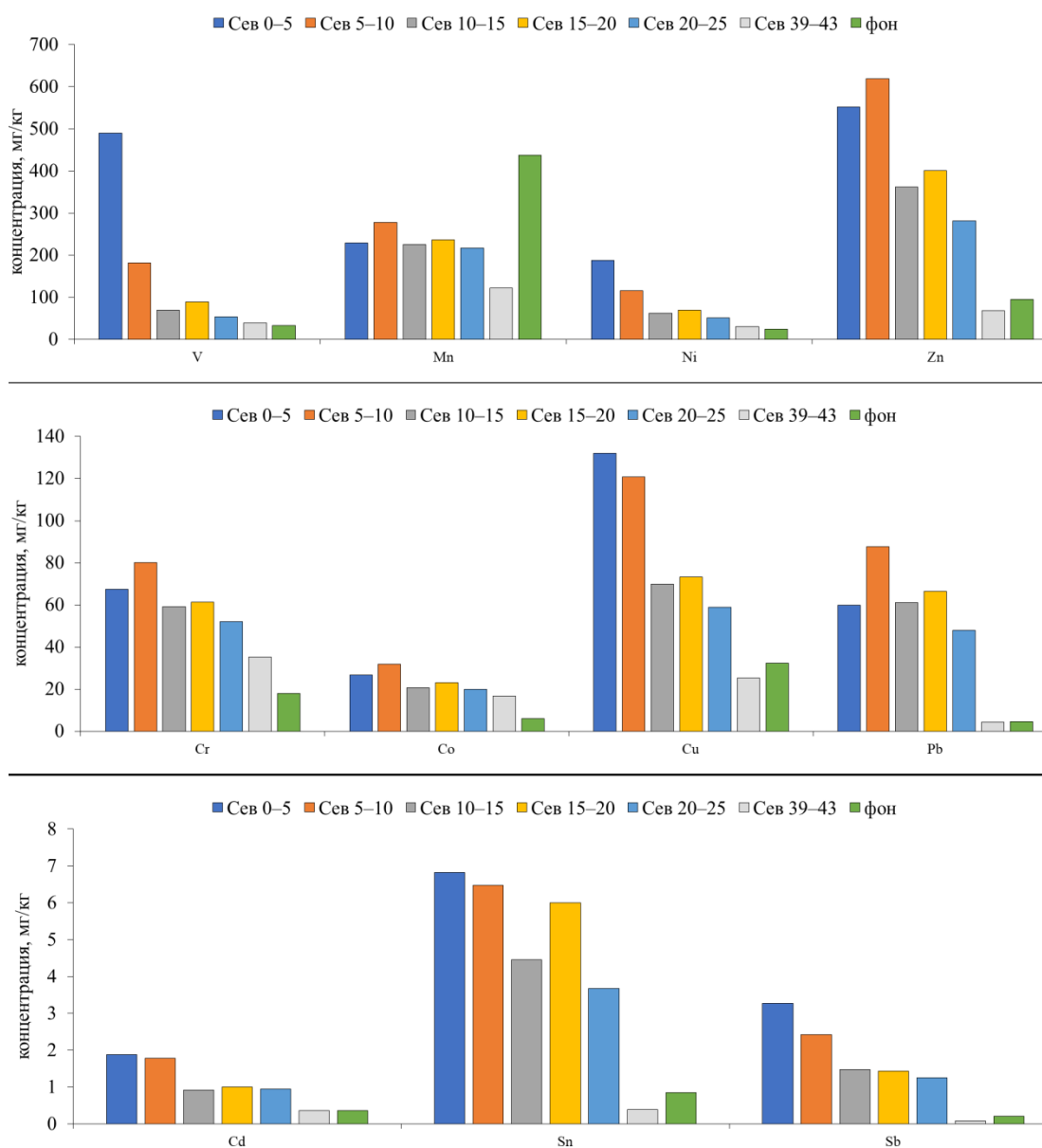


Рисунок 7. Сравнение концентраций металлов в слоях колонки донных отложений оз. Северного с фоновыми значениями для оз. Карелии (Slukovskii 2020 (a)).

Донные отложения оз. Среднего (рис. 8) также имеют превышения по всем проанализированным металлам и металлоидам: по V, Cr и Co во всех слоях, по Pb в слое 0-35 см, по Mn, Co, Ni, Sn и Sb в слое 0-15 см, а по Zn – только в самом верхнем слое 0-5 см. В этом же слое 0-5 см ДО оз. Среднего установлены самые большие превышения по V, Co, Sn и Pb ($K_k > 10$) и по Sb ($K_k > 30$).

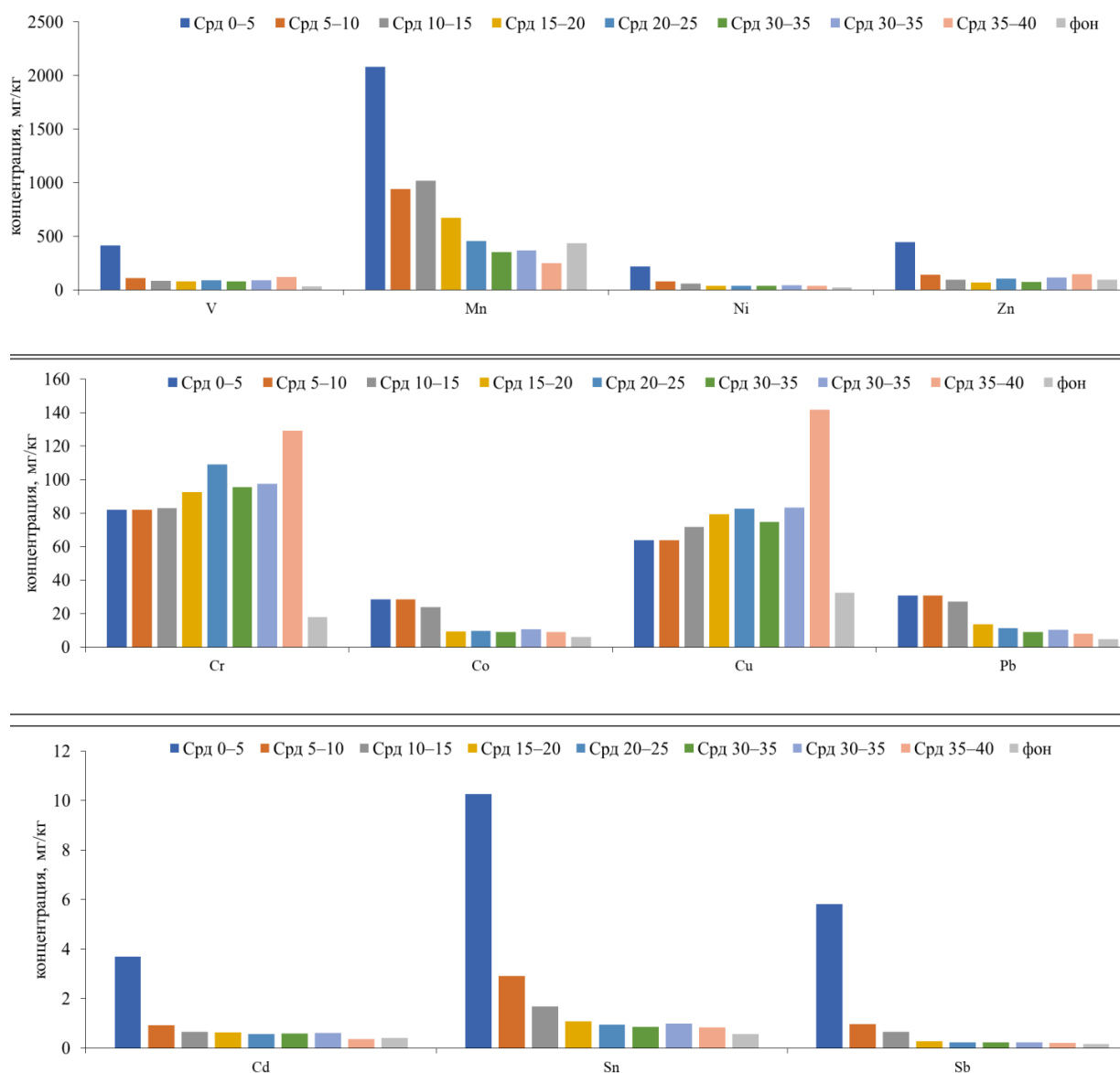


Рисунок 8. Сравнение концентраций металлов в слоях колонки донных отложений оз. Среднего с фоновыми значениями для оз. Карелии (Slukovskii 2020 (a)).

В целом для озер Семеновского, Северного, Среднего и Окуневого примечательная тенденция повышенного по отношению к фону содержания V, Ni, Pb, Sn и Sb в самых верхних слоях ДО водоемов - выявлены 10-20-30-кратные превышения над природным уровнем накопления этих элементов.

Наиболее значительные превышения фонового уровня металлов были идентифицированы во всех слоях колонки оз. Ледового (рис. 9). Для Cr, Cu, Zn, Sn выявлены 10-15 кратные превышения, а для Sb и Pb 20-50 кратные превышения. При этом не установлено тенденции к обогащенности металлами именно верхних слоев колонки.

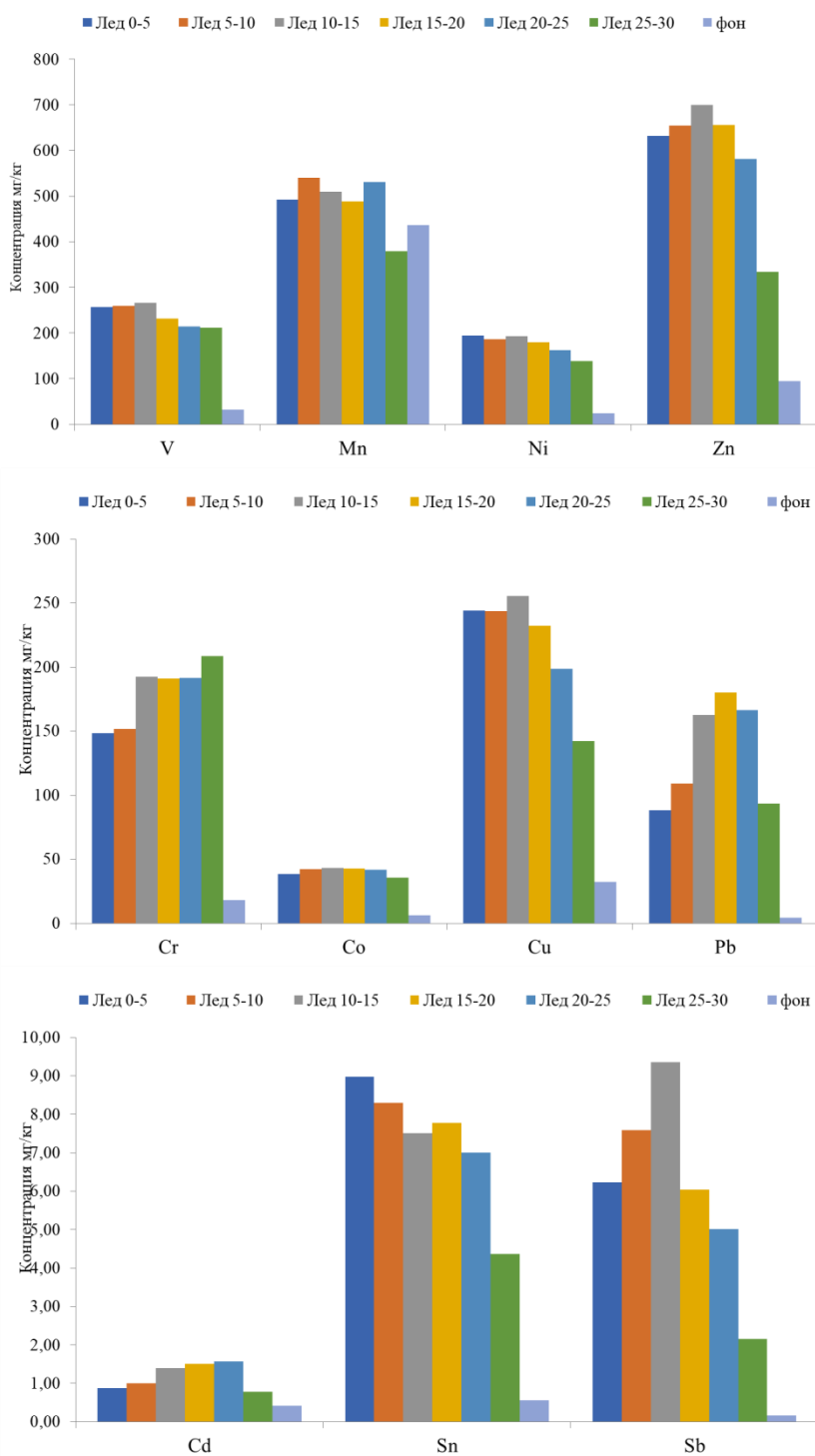


Рисунок 9. Сравнение концентраций металлов в слоях колонки донных отложений оз. Ледового с фоновыми значениями для оз. Карелии (Slukovskii 2020 (a)).

Результаты геохимических анализов оз. L2Ryb20 (п-ов Рыбачий). Валовое содержание металлов было определено в колонке 0-18см в слоях по 1 см (рис. 10). Распределение содержания большинства элементов достаточно однородно по всей

глубине колонки. Однако для Ni и Cu наблюдается возрастание концентраций в наиболее современных слоях (0-5см) ДО.

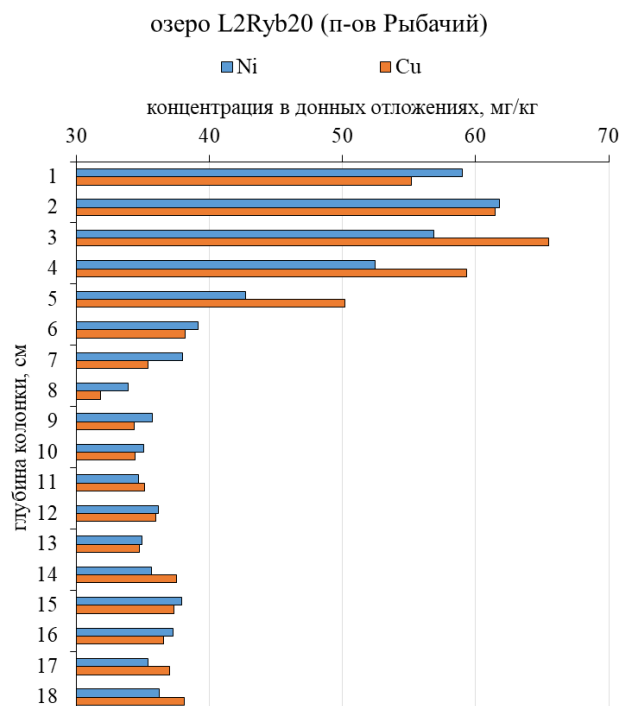


Рисунок 10. Валовое содержание Cu и Ni в колонке донных отложений оз. L2Ryb20 (п-ов Рыбачий)

Кроме того, наблюдается увеличение (в 2-3 раза по сравнению с фоновыми слоями) содержания Pb в слое 3-6 см (рис. 11), а затем его уменьшение в наиболее современных осадках (0-2см).

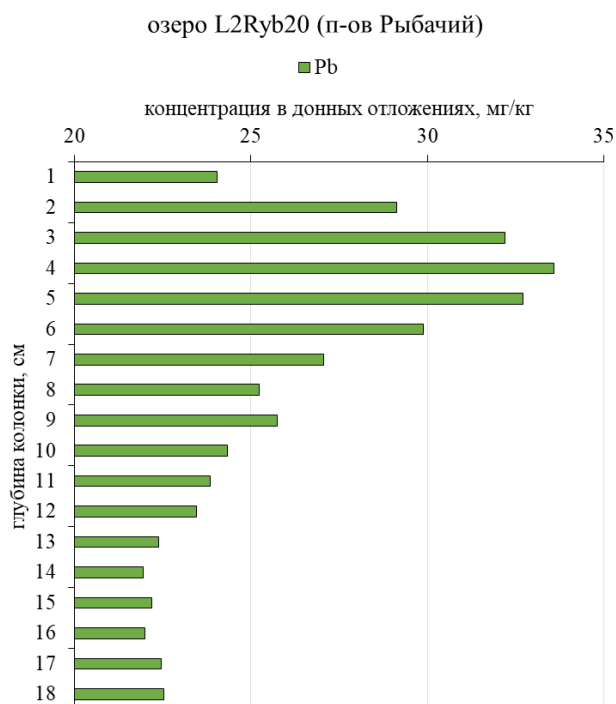


Рисунок 11. Валовое содержание Pb в колонке донных отложений оз. L2Ryb20 (п-ов Рыбачий)

При сравнении содержаний металлов с кларком континентальной Земной коры (Wedepohl, 1995) во всех слоях колонки были выявлены превышения по Cu, Zn, Cd и Pb, причем наибольшие для Cd – от 2 до 6 раз (рис. 12). Содержания остальных элементов либо меньше кларка, либо находятся на его уровне.

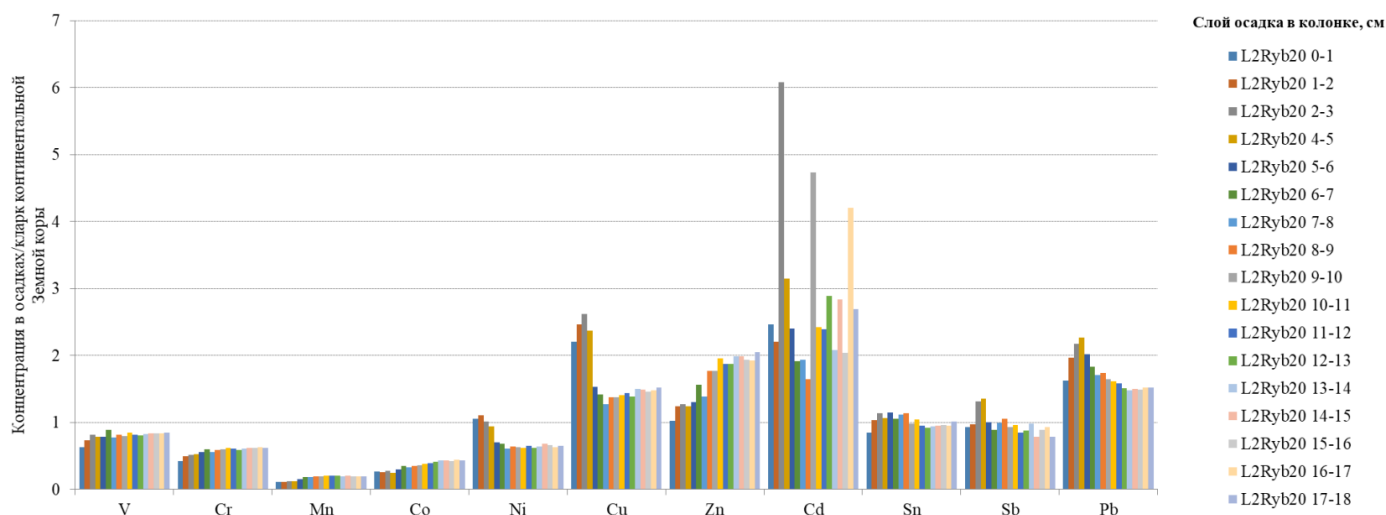


Рисунок 12. Отношения концентраций металлов в слоях донных отложений оз. L2Ryb20 (п-ов Рыбачий) к кларку континентальной коры (Wedepohl, 1995).

Если сравнивать полученные содержания с фоновым уровнем для озер Карелии (Slukovskii 2020 (a)), то во всех слоях колонки повышены содержания V, Cr, Ni, Sb, и Pb,

причем наибольшие коэффициенты концентрации обнаружены для Cr ($K_k = 3-4$) и Pb ($K_k = 5-7$).

Результаты геохимических анализов оз. Б. Вудъявр. Валовое содержание металлов было определено в колонке 0-27 см в слоях по 1 см. В вертикальном распределении содержаний металлов наблюдается повышение концентраций большинства исследованных элементов (V, Zn, Ni, Cu, Pb, Sb, Sn, Cd) начиная со слоя 20-21 см (рис. 13).

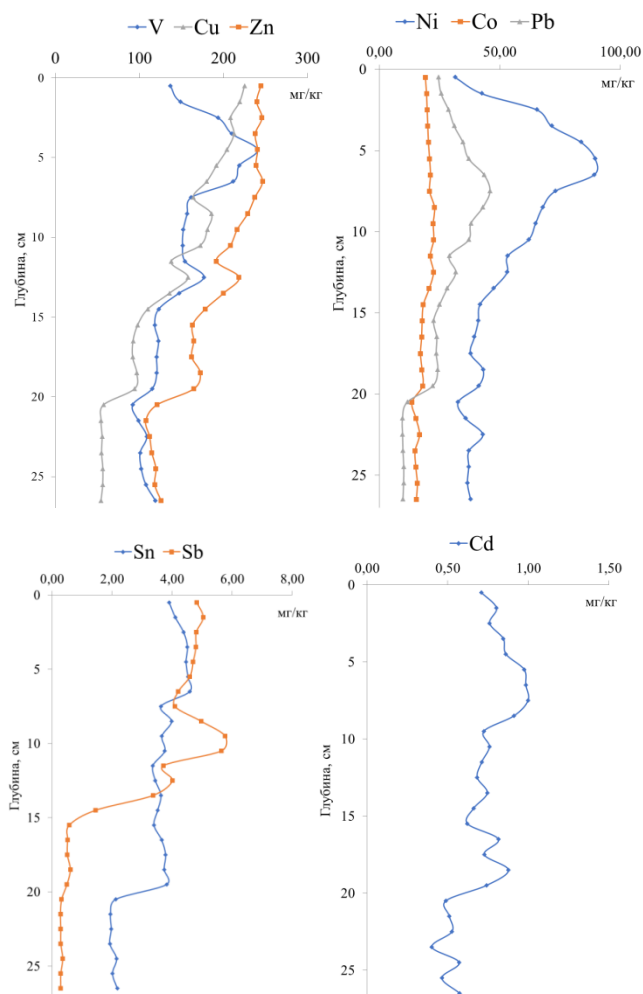


Рисунок 13 Вертикальное распределение валовых концентраций металлов в колонке донных осадков оз. Б. Вудъявр

Во всех слоях колонки донных отложений выявлены превышение кларковых значений (более чем в 2 раза) для Cu, Zn, Cd, Sb, Pb (рис. 14). Для Co и Cr показано обеднение донных осадков данными элементами по всей глубине колонки.

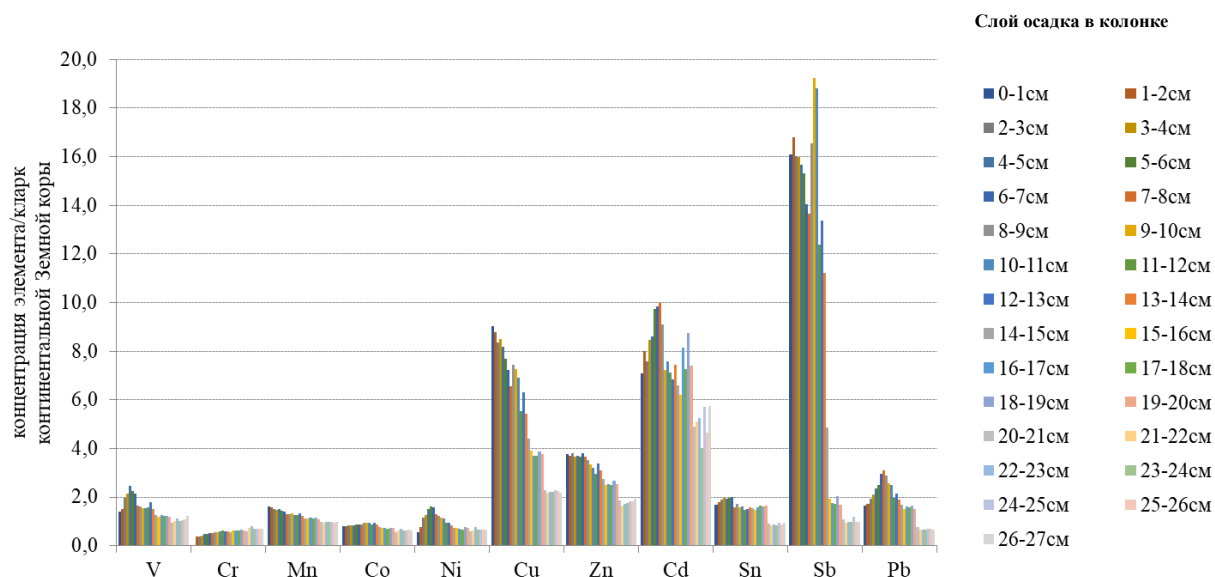


Рисунок 14. Отношения концентраций металлов в слоях донных отложений оз. Б. Вудъявр (п-ов Рыбачий) к кларку континентальной коры (Wedepohl, 1995)

При сравнении с фоновыми значениями для озер Карелии (Slukovskii 2020 (a)), (рис. 15) выявлены превышения для V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb и Pb во всех слоях колонки, однако в наибольшей степени - в верхних (0-20см) слоях осадков. Самые высокие значений Кк (до 7-10) показаны для Cu, Zn, Sn, Pb и Sb (для сурьмы в верхних слоях обнаружены превышения в 20-30 раз).

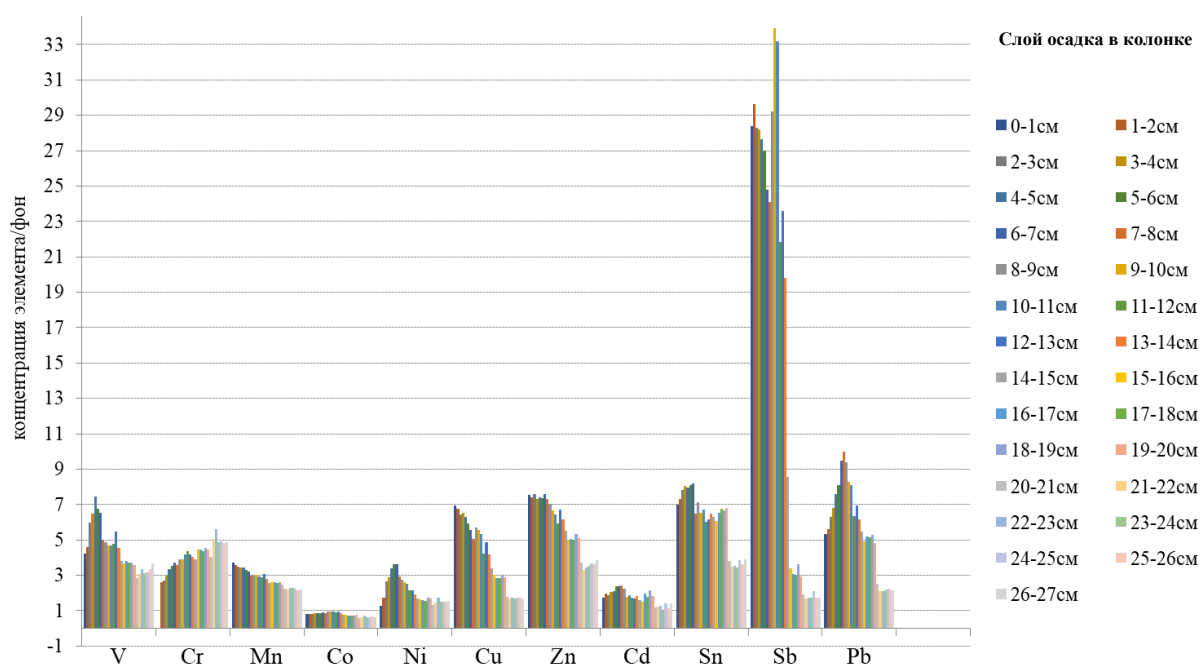


Рисунок 15. Коэффициенты концентрации (к фону озер Карелии (Slukovskii 2020 (a))) колонки донных отложений оз. Б. Вудъявр

В то же время, результаты исследования показывают, что слои колонки на глубине 22-27см для оз. Б. Вудъявр можно считать условно фоновыми (доиндустриальными). Геохимические данные также подтверждаются результатами датировок возраста донных отложений по Pb210 (Слуковский и др., 2020), поэтому для сравнения данных были посчитаны коэффициенты концентрации для слоев 20-21см, где за фон взяты усредненные содержания элементов в слое 22-27см (рис. 16). Превышения фоновых значений показаны для V, Ni (в 1.5-2 раза) в слоях 4-13см; для Zn, Cd, Sn (в 1.5-2 раза), Pb (в 2-3 раза), Cu (в 3-4 раза) в слоях 0-21см. Наиболее существенные превышения условного фона установлены для Sb: в слоях 0-17 см Кк достигают значений от 13 до 18.

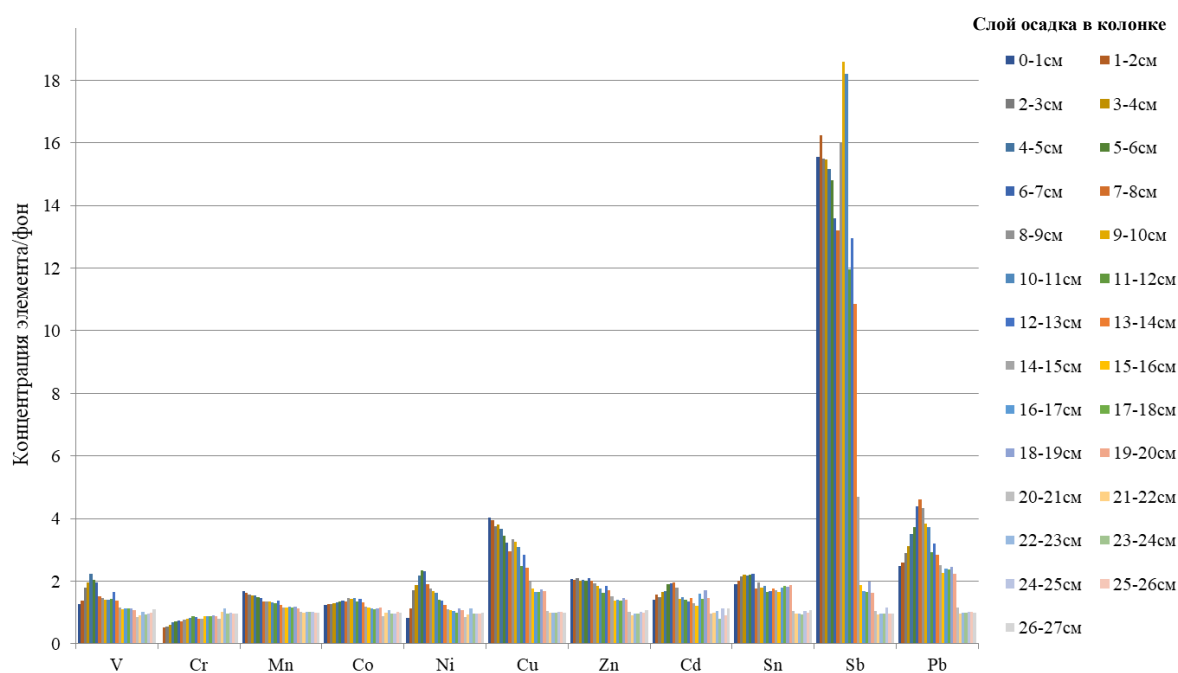


Рисунок 16. Коэффициенты концентрации (K_k концентрации в фоновых слоях 22-27см) элементов в колонке донных отложений оз. Б. Вудъявр

3.2. Результаты расчетов статистических эколого-геохимических индексов I_{geo} и PLI

Полученные данные по нормированию валовых концентраций ТМ в ДО озер г. Мурманска с использованием кларка Земной коры и фона для осадков малых озер определили основные результаты интегральной оценки загрязненности исследованных урбанизированных водоемов. По данным расчета индекса геоаккумуляции I_{geo} , представленным на рис. 17, следует, что оз. Окуновое характеризуется уровнем загрязнения от умеренного до сильного по V (слой 0-5 см), Sn (0-5), Sb (5-10) и Pb (5-10) и сильным уровнем загрязнения по Sb и Pb в слое 0-5 см. Другой водоем, оз. Семеновское,

имеет уровень загрязнения от умеренного до сильного по V (слой 10-20 см), Ni (0-15), Zn (5-15), Co (5-10), Sn (10-20) и Sb (15-20), сильный уровень загрязнения по V (5-10), Sn (0-10), Sb (0-15) Pb (0-10, 15-20) и от сильного до экстремального по V (0-5) и Pb (10-15). В оз. Северном установлен уровень загрязнения от умеренного до сильного по Ni (слой 0-5 см), Zn (0-10), Sn (0-25), Sb (10-25) и Pb (20-25) и сильный уровень загрязнения по V (0-5), Sb (0-10) и Pb (0-20). Городской водоем, оз. Среднее, согласно геохимическим данным, имеет уровень загрязнения от умеренного до сильного по Co, Cd и Ni (слой 0-5 см), Sb (5-10) и Pb (5-15), сильный уровень загрязнения по V, Sn и Pb (0-5) и от сильного до экстремального уровня загрязнения по Sb в слое 0-5 см. Для оз. Ледового показан уровень значений Igeo от незагрязненного до умеренно загрязненного водоема по V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd во всех слоях колонки, а по Sn, Sb, Pb - уровень сильного загрязненный водоема во всех слоях колонки.

Интегральный анализ экологического состояния исследованных озер по Pollution load index (рис. 17) выявил, что верхние слои ДО всех городских озер Мурманска характеризуются экстремальным уровнем загрязнения. Однако, наиболее критичная ситуация показана для оз. Ледового – практически во всех слоях колонки значения PLI превышают 6 (экстремальный уровень загрязнения осадков). В оз. Семеновском в слоях 0 - 20 см значения PLI варьируют от 5.2 до 7.9. В осадках оз. Северного экстремальным уровнем загрязнения по PLI также характеризуются слои до глубины 20 см – значения индекса варьируют от 3.3 до 6. В оз. Среднем аналогичный уровень загрязнения по PLI отмечен в слоях колонки 0-10 см - значения индекса варьируют от 3.4 до 9.3. Самым условно-благоприятным озером можно назвать оз. Окуновое, где экстремальный уровень загрязнения выявлен лишь в слое 0-5 см (PLI = 5). Самые нижние слои осадков всех изученных озер (кроме оз. Ледового) в основном характеризуются умеренным уровнем загрязнения или вовсе отсутствием антропогенной нагрузки.

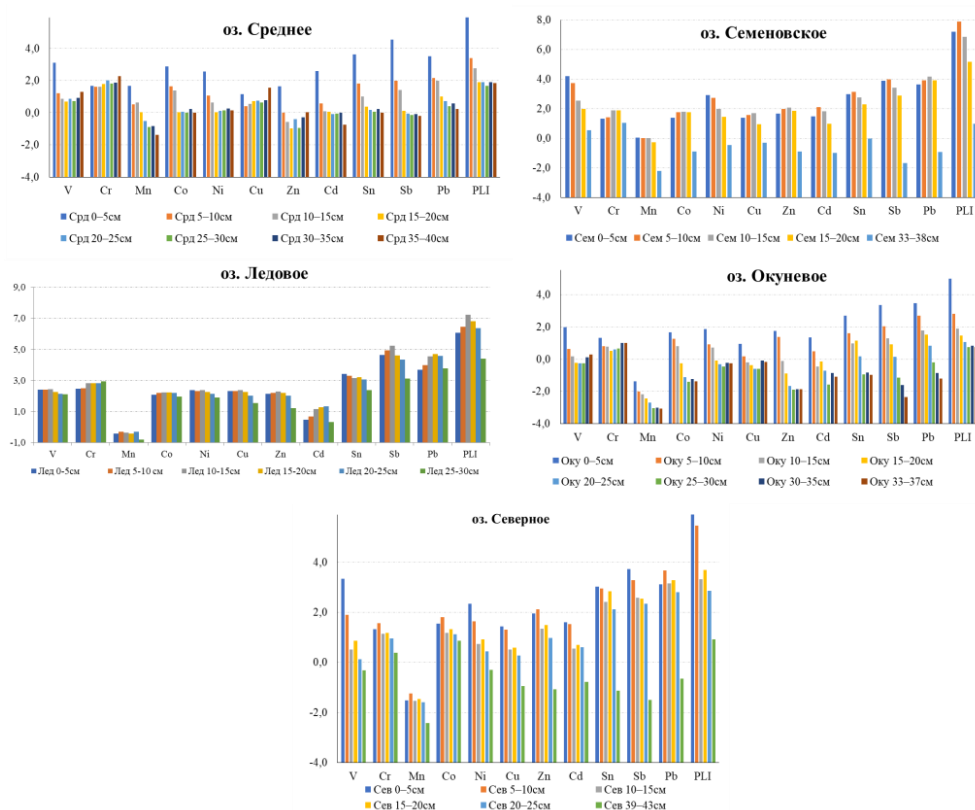


Рисунок 17. Значения индекса I_{geo} и индекса PLI для колонок донных отложений из озер г. Мурманска

Результаты расчета интегральных геохимических индексов для оз. L2Ryb20 (п-ов Рыбачий) приведены на рис. 18. За фоновый уровень взяты концентрации элементов в нижнем слое колонки 17-18 см. Согласно значениям I_{geo} озеро является незагрязненным во всех слоях колонки по V, Cr, Mn, Co, Zn, Sn. В верхних слоях колонки (0-5 см) по Ni, Cu, Cd и Pb уровень от незагрязненного до умеренно загрязненного. Значения индекса PLI во всех слоях толщи отложений принимает значение <1 , что также свидетельствует о низком уровне загрязнения.

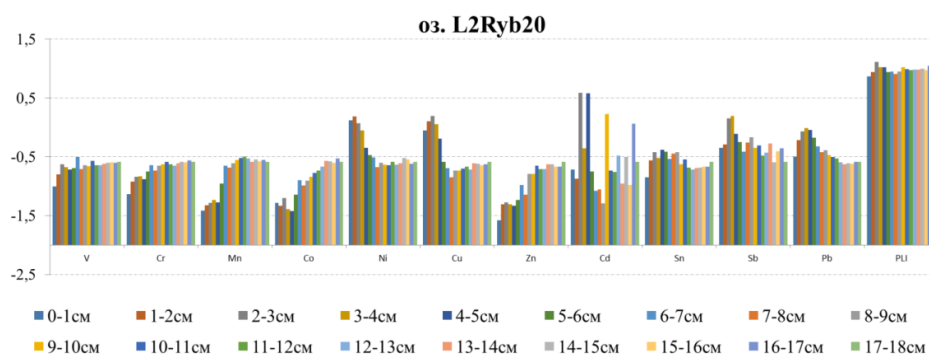


Рисунок 18. Значения индекса I_{geo} и индекса PLI в колонке донных отложений оз. L2Ryb20 (п-ов Рыбачий). За фоновый уровень взяты концентрации элементов в нижнем слое колонки 17-18 см.

Результаты расчета интегральных геохимических индексов для оз. Б. Вудъявр приведены на рис. 19. За фоновый уровень взяты концентрации элементов в нижнем слое колонки 22-27 см. Согласно значениям I_{geo} , озеро является незагрязненным во всех слоях колонки по Cr, Mn, Co. В слоях колонки 0-20 см по V, Ni, Cu, Cd, Sn, Pb выявлен уровень от незагрязненного до умеренно загрязненного, а для Sb в этих же слоях - от умеренного до сильного загрязнения. Значения индекса PLI в слоях колонки 0-20см принимает значения от 1 до 2.3, что соответствует умеренному и высокому уровню загрязнения, а в фоновых слоях уровень загрязнения определяется как низкий.

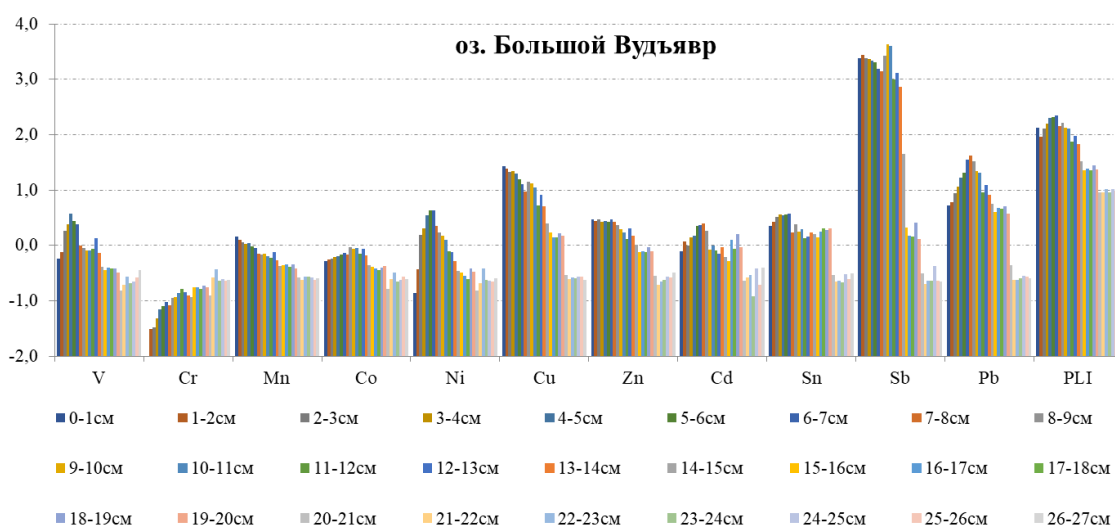


Рисунок 19. Значения индекса I_{geo} и индекса PLI в колонке донных отложений оз.

Большой Вудъявр. За фоновый уровень

взяты усредненные концентрации элементов в слоях 22-27см.

3.3. Анализ состава и строения техногенных частиц снежного покрова оз. Среднего.

Примеры частиц промышленной пыли, изученных с помощью СЭМ в пробе снежного покрова оз. Среднего, представлены на рис. 20. и рис. 21. Почти во всех частицах отмечено присутствие Fe (от 4 до 61 %), в основном в оксидной форме. В семи Fe-содержащих частицах обнаружены примеси Ni и V, содержания которых варьируют в широких пределах: от 3 до 23 % для Ni и от 2 до 96 % для V. Одна из частиц почти полностью состоит из оксида V, а Fe представлено в этой частице в виде примеси. Размер обнаруженных техногенных образований варьирует от 3 до 70 мкм. Наиболее крупные частицы являются результатом слипания более мелких образований, что сказывается на нестехиометрическом химическом составе таких частиц. Элементное картирование

поверхности обнаруженных образований позволило выявить участки наибольшей концентрации Fe, V и Ni.

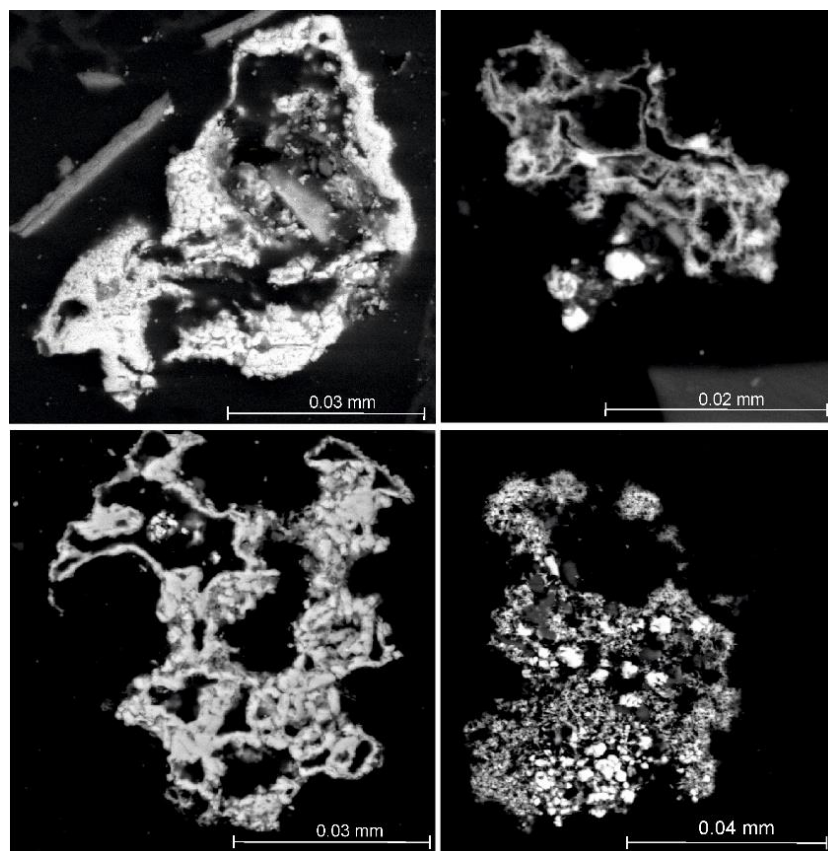


Рисунок 20. Техногенные частицы из снежного покрова оз. Среднего (г. Мурманск)

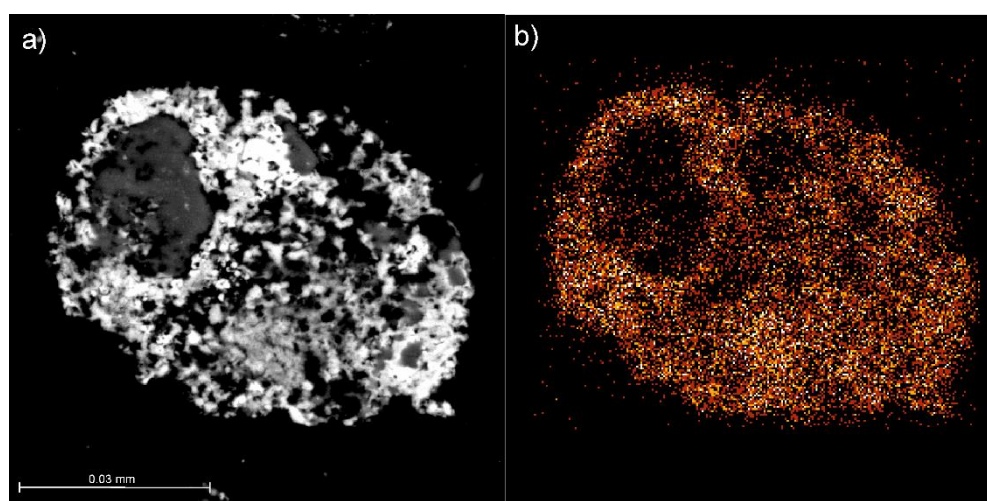


Рисунок 21. Одна из техногенных частиц (a) с картирование областей наибольших концентраций V (b)

3.4. Анализ форм нахождения тяжелых металлов и металлоидов

Результаты фазового анализа форм нахождения тяжелых металлов и металлоидов в осадках озер г. Мурманска показали, что во всех изученных озерах практически по всей глубине колонок донных отложений большинство элементов закреплены в труднорастворимых соединениях (фракция 5). Однако в верхних слоях (0-15 см) отложений оз. Окуневого наблюдается возрастание роли остаточной фракции Zn (с 14% в слое 15-20 см до 55 % в слое 0-5 см), что коррелирует с одновременным увеличением (в 12 раз – с 39 до 480 мг/кг) валового содержания этого металла.

С гумусовым веществом (фракция 3) в донных отложениях большинства озер оказалось ассоциировано значительное количество анализируемых элементов (% от валового содержания): V (20-55%), Sn (20-50%), Ni (4-20%), Cr (8-30%), Cu (10-35%), Pb (10-25%), Sb (20-50%), Zn (12-60%). Наибольшее сродство металлов в данной фракции проявлено в оз. Окуневом и оз. Среднем, наименьшее – в оз. Ледовом (рис. 22).

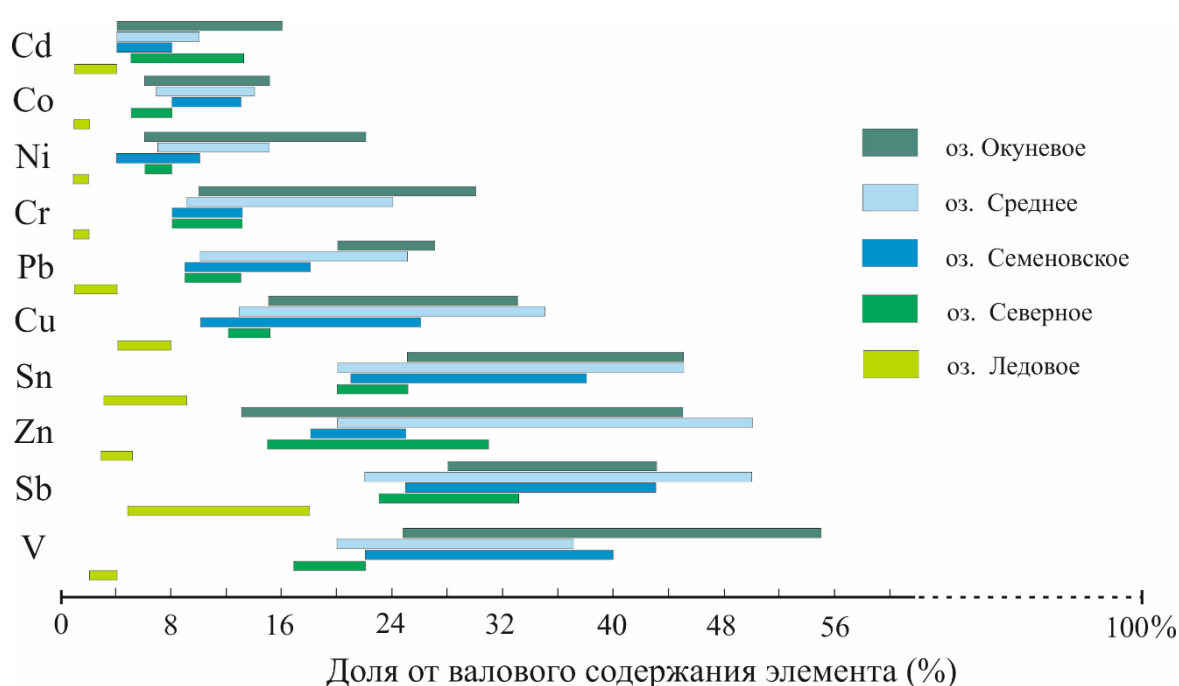


Рисунок 22. Доля (%) тяжелых металлов, связанных с органическим веществом донных отложений (диапазон на всей глубине колонок).

В озерах Среднем и Северном на фоне значительного увеличения валового содержания большинства проанализированных элементов в наиболее современных осадках заметно растет и абсолютное количество V, Ni, Cu, Cd, Sb и Zn, связанное с данной фазой-носителем. При этом процентная доля остается достаточно стабильной на всей глубине колонок. В осадках озер Семеновского и Окуневого на фоне обогащения

наиболее современных слоев ТМ роль органики в связывании большинства элементов остается достаточно стабильной как в отношении абсолютного количества, так и в процентной доле. Исключение составляет V, Zn и Pb: в верхних слоях (0-10 см) колонки ДО оз. Окуневого растет абсолютное содержание металлов в данной фракции. Относительное количество металлов, связанных с органическим веществом в донных осадках озера Ледового остается стабильно низким на всей глубине колонки (рис. 22).

Гидратированные оксиды Fe и Mn (фракция 4) как фаза-накопитель преимущественно связывают Cd (1-26%), Zn (2-30%), Ni (3-12%), Pb (2-4%), а также Cu (1-8%). При этом в наиболее современных слоях (0-10 см) колонок ДО озер Семеновского и Среднего на фоне увеличения валового содержания Cd и Pb возрастает их абсолютное количество в данной фракции, а также относительная доля (% от валового содержания). В оз. Семеновском – с 3-4% (0.07 мг/кг) до 15-17% (0.3 мг/кг), в оз. Среднем – с 1-3% (0.01 мг/кг) до 20% (0.8 мг/кг).

Для ряда элементов (Mn, Co, Ni, Zn) специфически сорбированная фракция 2 также составляет значимую долю до 4-20% (от валового содержания). У других металлов она практически не превышает 3%. В наибольшей степени роль данной фазы проявлена в отложениях оз. Окуневого и оз. Семеновского.

Наиболее подвижными элементами (обменная фракция 1) в городских озерах Мурманска (Семеновское, Окуневое, Северное) являются Co, Ni, Zn, Cd и Mn. По степени подвижности они составляют следующий ряд: Ni (17-30%) > Cd (1-26%) > Mn (5-23%) > Zn (2-23%) > Co (2-23%). Наименьшая подвижность элементов показана для донных отложений оз. Среднего. Из элементов (Cd, Pb, Sb, Zn, Cu, V и Ni), для которых выявлен самый высокий уровень обогащения верхних слоев донных осадков во всех озерах, а также самые значительные коэффициенты концентрации, преобладающее количество потенциально подвижных форм (сумма 1 и 2 фракций) обнаружено для Zn, Ni и Cd. В озерах Семеновском и Северном в наиболее современных осадках (0-10 см) подвижность данных металлов снижается, как в процентном отношении, так и в абсолютном. Максимальное количество мобильных фракций обнаружено в слое 10-20 см в оз. Семеновском и в слое 10-25 см в оз. Северном. В то же время, в наиболее современных слоях донных осадков оз. Окуневого наблюдается возрастание абсолютного количества подвижных форм, однако их доля (%) остается достаточно стабильной по всей глубине колонки. Напротив, для V и Pb, на фоне сильного превышения валового содержания над фоном и кларком земной коры, характерна низкая мобильность во всех озерах (доля обменных форм не превышает 2% для V и 4% для Pb). Озеро Среднее, в свою очередь, отличается пониженной миграционной способностью большинства элементов по всей

глубине колонки (менее 1% подвижных форм для Co, Ni, Cd, Mn и до 7% (10 мг/кг) для Zn). Подвижность Zn, Ni и Cd в осадках оз. Ледового достаточно высокая, однако как процентное содержание, так и абсолютное количество подвижных имеет достаточно однородное распределение по всей колонке донных отложений.

Результаты фазового анализа форм нахождения тяжелых металлов и металлоидов в осадках оз. L2Ryb20 (п-ов Рыбачий) показали, что для всех элементов (V, Cr, Cu, Zn, Sb, Pb, Sn, Cd, Co, Mn, Ni) по всей глубине колонки преобладает минеральная фракция (65-95% от валового содержания элементов). С органическим веществом преимущественно связаны Sb (8-14%) > Pb (5-9%) > Cu (5-9%) > V (2-5%) > Zn (2-4%) > Cr (1-3%). Относительное и абсолютное содержание металлов, ассоциированных с данной фазой, достаточно равномерно по всей глубине колонки. Во фракции, ассоциированной с гидратированными оксидами Fe и Mn, обнаружены Cu (2-5%), Ni и Sb (2-3%). Для остальных элементов данная фаза составляет не более 1% по всей глубине колонки. В целом, большинство металлов (в том числе, приоритетные загрязнители – Cu, Ni, Pb) обладают относительно низкой подвижностью (потенциальной биодоступностью) в донных осадках озера. В мобильных формах (сумма обменной и специфически сорбированной фракций) обнаружены Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb, Pb. По подвижности элементы составляют следующий ряд (даны проценты от валового содержания): Cd (33-50%) > Zn (9-22%) > Mn (3-16%) > Ni (5-11%) > Pb (5-10%) > Co (4-10%).

Результаты фазового анализа форм нахождения тяжелых металлов и металлоидов в осадках оз. Б. Вудъявр выявили, что V, Co, Cd, Ni, Cr, Zn, Cu, Pb, Sb, Sn преимущественно связаны с устойчивыми соединениями по всей глубине колонки, то есть находятся в наиболее труднодоступной для вовлечения в биогеохимические циклы фракции. Наименее прочно с данной фазой связаны Zn и Cu (25-60% от валового содержания), а наиболее прочно – Sn (97-98% от валового содержания) по всей глубине колонки. Кроме того, для большинства элементов преобладающей фазой органического вещества: Cu (30-45%) > Zn (14-20%) > Co (15-16%) > Pb (10-16%) > Ni (10-15%) > Sb (7-16%) > Cd (8-10%) > Cr (7-12%) > V (6-11%). Фракция, ассоциированная с гидратированными оксидами Fe и Mn наиболее значима для накопления Zn (8-9%) и Pb (7-8%) по всей глубине колонки. К наиболее подвижным элементам (сумма 1 и 2 фракций) относятся Sb (8-10%) > Pb (6-10%) > Cd (6-9%) > Mn (6-8%), для остальных элементов доля подвижных форм не превышает 5%. В целом, относительная подвижность проанализированных элементов достаточно однородна по всей глубине колонки. Однако абсолютное количество обменных форм Ni возрастает в наиболее современных осадках - с 0.3 ppm на 18-23см до 2.1 ppm в 0-5 см.

3.5. Результаты оценки степени риска для водной экосистемы с помощью показателя вероятности вторичного загрязнения воды (РАС)

Для всех исследованных озер (для поверхностного слоя 0-10см) показан риск вторичного загрязнения по всем элементам не выше среднего уровня, согласно результатам РАС (таблица 3). При этом для осадков оз. Б. Вудъявр по всем элементам показана низкая степень риска.

Таблица 3

Результаты расчета риска вторичного загрязнения для донных отложений по индексу РАС

Местоположение	Озеро	РАС (% подвижных форм в слое 0-10см, степень риска)	Хим. элемент
г. Мурманск	Семеновское	< 1 %, отсутствие	V, Cr, Sn
		1–10%, низкая	Ni, Cu, Cd, Sb, Pb
		10–30 %, средняя	Mn, Co, Zn,
	Среднее	< 1 %, отсутствие	V, Cr, Sn, Sb
		1–10%, низкая	Co, Ni, Cu, Cd, Pb
		10–30 %, средняя	Mn, Zn
	Северное	< 1 %, отсутствие	V, Pb, Sn
		1–10%, низкая	Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Sb, Zn
		10–30 %, средняя	Mn
	Окуновое	< 1 %, отсутствие	Pb
		1–10%, низкая	V, Cr, Cu, Sb, Sn
		10–30 %, средняя	Mn, Co, Ni, Zn, Cd
п-ов Рыбачий	L2Ryb20	< 1 %, отсутствие	V, Sn, Pb
		1–10%, низкая	Cr, Cu, Sb
		10–30 %, средняя	Mn, Ni, Zn, Cd
г. Кировск	Б. Вудъявр	< 1 %, отсутствие	V, Cr, Cu, Sb, Sn
		1–10%, низкая	Mn, Ni, Co, Zn
		10–30 %, средняя	Cd
г. Кировск	Б. Вудъявр	1–10%, низкая	V, Cr, Mn, Co, Zn, Ni, Sb, Sn, Cd, Pb, Cu

3.6. Результаты исследования состава и строения гуминовых кислот озерных донных отложений

Результаты элементного анализа ГК представлены в таблице 4 и рис. 23.

Таблица 4.

Элементный состав гуминовых кислот озер Мурманской области

Озеро	N, %	C, %	H, %	Зола, %	O, %	N, атом	C, атом	H, атом	O, атом	C/N	H/C	O/C	H/C mod	W
Семеновское	3.11	44.50	5.37	5.50	41.53	0.22	3.70	5.32	2.60	16.72	1.44	0.70	2.37	-0.03
Среднее	2.44	33.25	4.64	5.00	54.69	0.17	2.77	4.59	3.42	15.93	1.66	1.23	3.31	0.81
Ледовое	3.75	36.49	5.34	4.90	49.53	0.27	3.04	5.29	3.10	11.35	1.74	1.02	3.11	0.30
Северное	3.02	49.21	6.00	5.00	36.79	0.22	4.10	5.94	2.30	19.04	1.45	0.56	2.20	-0.33
Окуновое	2.58	48.17	5.38	4.90	38.98	0.18	4.01	5.32	2.44	21.78	1.33	0.61	2.14	-0.11
L2 Ryb20	3.10	46.83	4.94	5.00	40.14	0.22	3.90	4.89	2.51	17.62	1.25	0.64	2.12	0.03

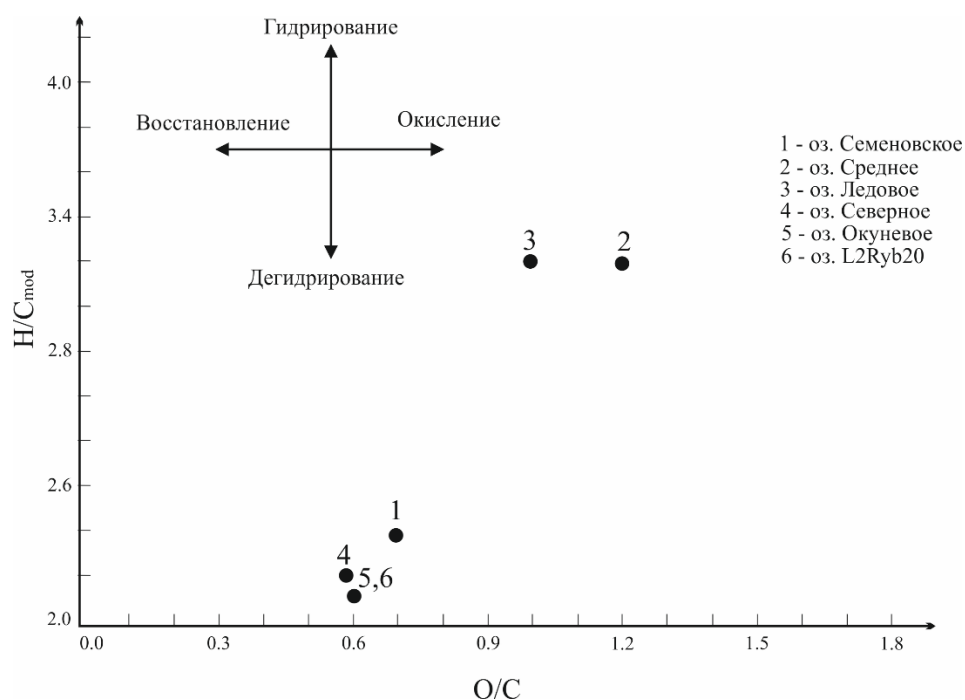


Рисунок 23. Диаграмма элементного состава гуминовых кислот донных отложений озер Мурманской обл.

В ИК-спектрах исследованных гуминовых кислот (рис. 24) обнаружены спектральные полосы поглощения характерные для данного типа гумусового вещества (Chen *et. al.*, 2002; He *et. al.*, 2008). Преобладающими O-содержащими фрагментами являются -ОН с водородной связью (3500-3300 см⁻¹) и гидроксилы первичных спиртов (νC-O в области 1075-1013 см⁻¹). Карбоксильные группы и их функциональные производные (νC=O 1725-1700 см⁻¹, νC-O 1260-1225 см⁻¹) идентифицированы во всех

образцах, однако относительная интенсивность соответствующих спектральных пиков выше для ГК озера Среднего и Ледового.

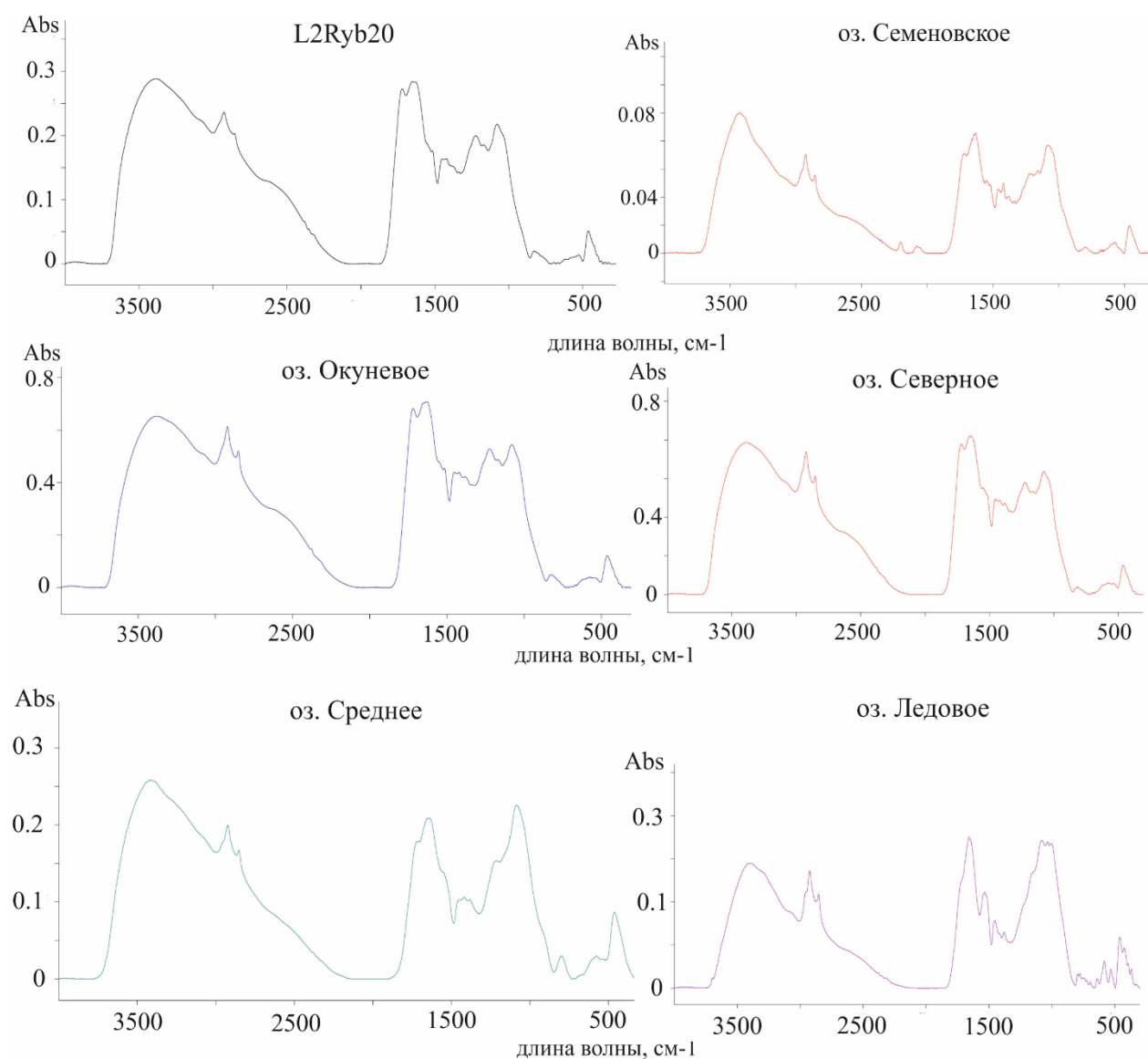


Рисунок 24. ИК-спектры гуминовых кислот донных отложений озер Мурманской области

Глава 4. Обсуждение результатов и выводы

4.1. Дискуссия

Донные отложения озер г. Мурманска оказались значительно обогащены (по сравнению как с кларком, так и с фоновым уровнем) рядом потенциально токсичных металлов и металлоидов – Cd, Pb, Sb, Zn, Cu, V и Ni. Интегральная оценка антропогенного воздействия с использованием индексов PLI и Igeo выявила в современных слоях осадков уровень загрязнения от умеренного до сильного, и даже экстремально сильного. Наиболее критическая ситуация показана для оз. Ледового (во всех слоях колонки), расположенного вблизи нескольких станций технического обслуживания, автозаправочной станция и стоянки автотранспорта, и оз. Семеновского, находящегося в центре города и имеющего большую рекреационную привлекательность. При этом нижние слои донных отложений озер Семеновского, Среднего, Окуневого, Северного, соответствующие доиндустриальному периоду, характеризуются умеренным уровнем загрязнения или же вовсе отсутствием антропогенной нагрузки. Повышенное накопление V и Ni в донных отложениях исследованных городских озер Мурманска связано с деятельностью Мурманской ТЭЦ. Являясь примесями топочного мазута, оба металла стали маркерами негативного воздействия мазутных ТЭЦ и ТЭС на окружающую среду городов и ее отдельных компонентов (почвы, поверхностных и подземных вод, ДО озер) (Ganor *et. al.*, 1988; Mejia *et. al.*, 2007; Alonso-Hernández *et. al.*, 2011; Hernandez & Rodriguez, 2012; Слуковский и др., 2017). В основном, металлы попадают в объекты окружающей среды в виде летучей золы, образующейся в результате сжигания нефтетоплива на предприятиях энергоблока. V и Ni в наибольшей степени загрязнены самые верхние слои изученных озерных отложений, что, в виду очевидного источника поступления этих металлов в водоемы, позволяет датировать возраст загрязненными ими осадков примерно 70-ю годами. Нижние слои всех озер не затронуты деятельностью ТЭЦ, так как образовались раньше, концентрации V и Ni в них находятся на уровне фона.

Повышенное накопление Ni вместе с Cu в отложениях озер может быть связано с деятельностью Кольской горно-металлургической компании (ГМК), расположенной в 100 км к востоку от Мурманска (Zubova *et. al.*, 2020). Согласно исследованиям атмосферного переноса загрязняющих веществ на севере России (Виноградова и Иванова, 2013), загрязнение от металлургических предприятий может затронуть территории до 400 км. Частицы аэрозоля размером от 10 до 100 мкм, в том числе частицы техногенного происхождения, могут переноситься в атмосфере на расстояния до первой тысячи километров от источника (Лисицын, 2011). Подобные частицы присутствуют в выбросах

Кольской ГМК (Gregurek *et. al.*, 1999), поэтому предположение об источнике загрязнения городских озер Ni и Cu оказывается вполне логичным.

В свою очередь, Pb и Cd – это также индикаторы исторического влияния на природную среду автомобильного транспорта. Свинец применялся в виде тетраэтилсвинца как добавка в бензин, а кадмий необходим при производстве шин и тормозных колодок автомобилей, антикоррозионных покрытий металлов, аккумуляторов, красящих веществ (Thomas, 1995; Escobar *et. al.*, 2013). В настоящий момент свинец-содержащий бензин уже не используется в нашей стране, однако отложения озер городских районов Севера России по-прежнему загрязнены этим тяжелым металлом (Slukovskii *et. al.*, 2020(a); Slukovskii, 2020; Слуковский и Даувальтер, 2020). Кроме того, Pb (как Zn и Sn) может попадать в окружающую среду с промышленными выбросами, а диапазон его миграции достигает сотен и тысяч километров (Norton *et. al.*, 1990). Повышенные по сравнению с фоновыми (естественными) уровнями концентрации Pb обнаружены в отложениях озер в относительно чистых районах Мурманской области (Dauvalter *et. al.*, 2011), Карелии (Slukovskii *et. al.* 2020 (b)) и Финляндии (Verta *et. al.*, 1999).

В осадках озер Мурманска также выделяются превышения концентраций Sb по сравнению как с кларковыми значениями, так и с фоновым уровнем. Сурьма отмечена в качестве приоритетного загрязнителя для малых озер Карелии и Мурманской области (Slukovskii *et. al.*, 2020(a)); Слуковский и Даувальтер, 2020) и в работах других исследователей. Выявлено, что Sb накапливается в разных средах в результате дальнего переноса загрязнителей (Krachler *et. al.*, 2006). Кроме того, согласно книге Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (2005), Sb является одним из самых углефильных элементов, поэтому его повышенные концентрации могут быть связаны с деятельностью порта г. Мурманска, осуществляющего загрузку и выгрузку угля.

К сожалению, в настоящий момент удаление загрязненных слоев осадков – нерентабельно, как с точки зрения дороговизны самой процедуры, так и с точки зрения удаленности полигонов для складирования загрязненных осадков. Таким образом, остается риск миграции тяжелых металлов из среды донных осадков по трофическим цепям водоемов, учитывая тесную связь живых организмов (беспозвоночных, рыб) с осадками городских озер (Moiseenko, 2015).

Преобладание остаточной (устойчивой) фракции большинства металлов свидетельствует о том, что элементы в донных осадках находятся в труднорастворимых соединениях. Например, это могут быть кристаллические решетки устойчивых минералов, унаследованных от горных пород, подстилающих и окружающих озерные котловины,

частицы шлака, техногенной пыли и других трудноизвлекаемых соединений. Первые результаты анализа частиц из снежного покрова одного из озер г. Мурманска (оз. Среднего) позволили косвенно судить о формах соединений, в которых в водные экосистемы поступают основные загрязнители. Очевидно, что содержащие V и Ni частицы в снеге на оз. Среднем – это продукты неполного сгорания или термического разложения углеводородов, то есть летучая зола, образующая в результате деятельности ТЭЦ. Такой тип выбросов ТМ характерен для тепловых электростанций и других видов производств, сжигающих твёрдое и жидкое топливо, содержащее ТМ в виде микропримесей. Анализ также показывает, что данные поллютанты поступают в водную среду от техногенных источников в виде малорастворимых твердофазных соединений – оксидов. При попадании в окружающую среду оксидные формы большинства металлов, в отличие, например, от солей, первоначально должны пройти самую медленную стадию – растворение (от полугода до десятков лет), прежде чем будут вовлечены в дальнейшие процессы биогеохимической трансформации (Цаплина, 1994; Voegelin, 2005, Ladonin, 2011). Форма поступления загрязнителей наряду с другими факторами может существенно влиять на фракционный состав, а также подвижность химических элементов в экосистеме. Оксиды Fe-Ni-Cu и сульфиды Ni-Cu-Fe-Co были также обнаружены другими исследователями в снежных пробах ряда городов Мурманской области – Мончегорске, Заполярном и Никеле (Gregurek *et. al.*, 1999). Их состав и строение указывает, что их источником являются медно-никелевые предприятия.

Согласно (Slukovskii *et. al.*, 2020 (a)) отложения изученных озер г. Мурманска относят к органическим или органосиликатным осадкам, а содержание рассеянного органического вещества в них варьирует от 18 до 45%. Образование комплексных соединений ионов металлов с гумусовыми кислотами являются одним из важнейших механизмов их закрепления в ДО водоемов и других природных средах (Belzile *et. al.*, 1997; Lopez *et al.*, 2010; Dong *et. al.*, 2021). Так, Sb вместе с Mo и Cu тесно связана с органикой и в ДО малого озера Комсомольского, расположенного в центре г. Мончегорска (Мурманская область) и испытывающего нагрузку со стороны медно-никелевого комбината (Slukovskii *et. al.*, 2019). Схожее поведение ТМ показано также для малых озер урбанизированной среды Республики Карелии (Слуковский и Даувальтер, 2020), имеющей значительное сходство геологического строения с Мурманской областью. В случае г. Петрозаводска, где сильное влияние на водные экосистемы также оказывали выбросы мазутной ТЭЦ (Слуковский и др., 2017), в ДО водоемов с органикой также сильно коррелируют V, Ni, Cu и другие металлы. В целом, для малых озер южной части Карелии органика играет заметную роль в процессе аккумуляции металлов. Например,

для Sb в озерах Карелии свойственно иметь большое сродство с гумусовым веществом: от 60 до 87 % этого элемента может быть закреплено в озерных осадках органическим веществом (Слуковский и Даувальтер, 2020). Важно отметить, что гумусовые кислоты способны образовывать с ТМ устойчивые металлоорганические комплексы (хелатные соединения), снижая токсичность поллютантов (Suffet & MacCarthy, 1989; Dong *et. al.*, 2021). Таким образом, органическое вещество может являться одним из основных твердофазных накопителей ТМ при потенциальном увеличении уровня их техногенного поступления в экосистемы озер Мурманска.

Гидратированные оксиды Fe и Mn также являются превосходными поглотителями ТМ в ДО (Turner, 2000). Они надежно связывают поллютанты в относительно устойчивые соединения, однако при понижении Eh в область восстановительной обстановки токсичные металлы могут высвобождаться. В озерах Мурманска с данной фракцией преимущественно ассоциированы Cd, Zn, Ni и Pb. Аналогичная ситуация обнаружена и в малых озерах Карелии для Cd, Pb и Zn (Слуковский и Даувальтер, 2020). В отдельных случаях к ним также добавляются Bi, V и Cr, что было отмечено для оз. Ламба, на которое значительно влияет мазутная ТЭЦ. В ДО малых озер южной Карелии гидратированные оксиды Fe и Mn связывают не более 12% от валового содержания большинства ТМ, а в Мурманских озерах это значение достигает 20%.

Наиболее подвижными фракциями металлов является обменная (фракция 1) и специфически сорбированная (фракция 2), именно их процентное содержание учитывается при расчете риска вторичного загрязнения водоема. В обменных формах металлы характеризуются наибольшей подвижностью и потенциальной биодоступностью в экосистеме водоема. Катионы находятся либо в составе водорастворимых соединений, либо адсорбируются на компонентах осадка и высвобождаются в процессе десорбции (ионного обмена) при изменениях состава вод озера. Под специфически сорбированными ионами металлов и металлоидов понимается вся их совокупность, связанная с компонентами донных осадков за счет связей, отличных от ионных (необменные формы). Тяжелые металлы входят в состав поверхностных комплексов и поверхностных осадков, попутно происходит растворение карбонатных форм, а также извлечение металлов, ассоциированных с легко разлагаемым органическим веществом. Сравнительно невысокая относительная мобильность (согласно результатам расчета индекса RAC) большинства элементов даже в самых загрязненных слоях озерных осадков говорит о высокой буферности отложений и их еще не исчерпанной способности связывать загрязнители в устойчивые комплексы. С другой стороны, приоритетные загрязнители (например, V и Ni) поступают в окружающую среду Мурманска от антропогенных источников в виде

малорастворимых твердофазных оксидов, что показано в результате исследований состава и строения техногенных частиц снежного покрова оз. Среднего. Данный факт может оказывать существенное влияние на подвижность поллютантов в экосистемах.

В донных отложениях оз. L2Ryb20 (п-ов Рыбачий) распределение валового содержания большинства элементов достаточно однородно по всей глубине колонки. В то же время, для Ni и Cu наблюдается возрастание концентраций в наиболее современных слоях колонки (0-5см), что может быть связано с деятельностью комбината “Печенганикель” (г. Никель). Увеличение содержания Pb в слое 3-6 см по сравнению с фоновыми слоями может быть связано с дальним переносом поллютанта. Однако согласно значениям Igeo озеро является незагрязненным по большинству элементов, а для Ni, Cu, Cd и Pb показан уровень от незагрязненного до умеренно загрязненного. Значения индекса PLI во всех слоях толщи отложений свидетельствует о низком уровне загрязнения водоема.

В донных отложениях оз. L2Ryb20, как и в городских озерах Мурманска, преобладает устойчивая (остаточная) фракция тяжелых металлов. Роль органического вещества и гидратированных оксидов Fe и Mn в накоплении металлов для данного озера менее значима, чем для городских озер. Наиболее подвижными элементами как в озерах г. Мурманска, так и в озере L2Ryb20 являются Cd, Zn, Mn, Ni, Pb, Co. В отличие от урбанизированной территории, Cd в озере L2Ryb20 характеризуется высокой подвижностью (высокой степенью риска вторичного загрязнения по индексу RAC), однако его валовое содержание не превышает фоновый уровень (Slukovskii, 2020 (a)).

В колонке отложений оз. Б. Вудъявр в вертикальном распределении металлов наблюдается увеличение концентраций практически всех изученных элементов, начиная со слоя 20-21 см, что, согласно датированию возраста осадков методом неравновесного Pb2010 (Слуковский и др., 2020), указывает на период начала добычи и переработки апатитового сырья (1930-е гг.). Общий уровень загрязнения верхних слоев донных отложений по индексу PLI оказался высоким для слоев от 0 до 13 см и умеренным – для слоев от 14 до 20 см. Самые нижние (фоновые) слои характеризуются низким уровнем загрязнения тяжелыми металлами.

Как и в осадках городских озер Мурманска, в ДО оз. Б. Вудъявр наблюдается повышение по сравнению с фоновыми слоями содержания Sb. Здесь сурьма также, с одной стороны, является агентом дальнего переноса, а с другой стороны, здесь можно проследить влияние местной угольной ТЭЦ, которая расположена в 10 км от водного объекта. Известно, что предприятие начало работу в конце 1950-х годов и функционирует

до сих пор. Согласно возрасту отложений (Слуковский и др., 2020), увеличение концентраций этого углефильного элемента зафиксировано в середине 20-го века.

В загрязнение оз. Б. Вудъявр также может вносить вклад аэротехногенный перенос веществ, образующихся в результате деятельности комбината по переработке медно-никелевых руд АО «Кольская ГМК», который находится в г. Мончегорске, в 45 км от изучаемого водоема (рис. 2). В первую очередь, это относится к Cu и Ni. Существуют публикации, подтверждающие влияние предприятия АО «Кольская ГМК» на объекты окружающей среды, расположенные в сотнях километров от комбината (Виноградова и Иванова, 2013). Поступление указанных металлов при этом может происходить и с площади водосбора озера.

Pb, Cd и Sn зачастую аккумулируются в озерных отложениях в результате дальнего атмосферного переноса, что подтверждается работами исследователей на территории Мурманской области и соседних регионов (Даувальтер и Кашулин, 2015; Стародымова и др., 2016). Кроме того, Pb и Cd в оз. Б. Вудъявр, как и в Мурманске, являются индикаторами воздействия автомобильного транспорта.

Анализ форм нахождения металлов и металлоидов в осадках оз. Б. Вудъявр показал, что исследованные элементы преимущественно находятся в относительно устойчивых соединениях – минеральных и органо-минеральных. Для большинства элементов существенной фазой-накопителем снова оказалось органическое вещество ДО. Для отдельных металлов, среди которых Zn и Pb, значительной является связь с гидратированными оксидами Fe и Mn, что также было отмечено и в других изученных в работе озерах. Кроме того, в осадках озера также выявлена наибольшая, по сравнению с остальными элементами, подвижность Cd. Однако, согласно расчетам индекса RAC, по всем металлам показана низкая степень риска вторичного загрязнения.

Гуминовые кислоты исследованных озерных отложений характеризуются низким содержанием N. Высокие соотношения C/N в целом характерны для ГК озерных отложений, что было показано и в других исследованиях более южных территорий (Belzile *et. al.* 1997; Klavins and Apsite 1997). ГК почв и донных отложений, формирующиеся в холодных климатических условиях, характеризуются высоким содержанием Н и низкой обогащенностью О (Lupachev *et. al.*, 2017; Polyakov and Abakumov, 2020). Данная особенность была установлена и для исследованных ГК: Н/С стабильно превышает О/С во всех проанализированных пробах, что говорит о низкой степени конденсации молекул изученных ГК. В группе исследованных озер выявлено два озера (Ледовое и Среднее), которые характеризуются большей окисленностью молекул ГК в ДО (рис. 23). Так как процесс гумификации сопровождается увеличением степени

окисленности его продуктов (Орлов 1985), то можно отметить, что в данных озерах гумусовое вещество относительно более зрелое. Для остальных озер характерны слабо восстановленные молекулы ГК (рис. 23). Степень окисленности молекул также подтверждается значениями индекса W, отрицательные значения которого соответствуют восстановленным соединениям (таблица 3).

По результатам элементного анализа и ИК-спектromетрии можно заключить, что во всех исследованных образцах установлено наличие функциональных групп, способных образовывать с металлами устойчивые комплексы. Процесс гумификации в изученных озерах сопровождается увеличением содержания карбоксильных групп и их производных в молекулярном строении ГК. Стоит отметить, что относительная высота данных пиков выше на спектрах оз. Ледового и оз. Среднего, но однозначной корреляции между процентным содержанием органической фракции тяжелых металлов и результатами ИК-спектromетрии установлено не было. Поэтому более тонкие структурные особенности ГК будут в дальнейшем исследованы с помощью метода твердотельной ¹³СЯМР-спектromетрии.

В целом, ГК озер г. Мурманска и фонового озера L2Ryb20 (п-ов Рыбачий) имеют сходные состав и молекулярное строение. Они характеризуются типичными для высокоширотных областей физико-химическими свойствами: низкой степенью гумификации и конденсации, низким содержанием N и высокой долей H.

4.2. Выводы

Донные отложения исследованных озер Мурманской области оказались значительно обогащены (как по сравнению с кларковыми значениями, так и фоновыми) рядом металлов, в зависимости от приоритетных источников их поступления: для городских водоемов (г. Мурманск и г. Кировск) – Cd, Pb, Sb, Zn, Cu, V и Ni, а для условно-фоновое озера, расположенного на п-ове Рыбачий, – Ni и Cu. Нижние слои донных осадков большинства изученных озер урбанизированной территории (доиндустриальный период) характеризуются умеренным уровнем загрязнения или же вовсе отсутствием антропогенной нагрузки. Поступление большинства поллютантов связано как с деятельностью основных промышленных и хозяйственных объектов Мурманской области (горнопромышленные предприятия, ТЭЦ, угольный порт, транспортная инфраструктура), так и влиянием глобального атмосферного переноса поллютантов в Арктические области РФ.

Анализ форм нахождения ТМ показал, что они преимущественно ассоциированы с устойчивыми соединениями, например, с первичными минералами или труднорастворимыми техногенными соединениями (шлак, штейн, пыль). Приоритетные

загрязнители (например, V и Ni) поступают в окружающую среду от антропогенных источников в виде малорастворимых твердофазных оксидов, что показано в результате исследований состава и строения техногенных частиц снежного покрова одного из озер Мурманска. Данный факт может оказывать существенное влияние на подвижность поллютантов в экосистемах.

Показана существенная роль гумусового вещества, которым богаты осадки озер региона, в связывании проанализированных металлов и металлоидов. Гумусовые кислоты служат буферной субстанцией, снижающей потенциальную токсичность поступающих от природных и антропогенных источников металлов. В молекулярном строении ГК обнаружены функциональные кислород-содержащие группы, которые способны связывать катионы металлов в устойчивые комплексы. Сравнительно невысокая относительная мобильность большинства элементов даже в самых загрязненных слоях озерных осадков говорит о высокой буферности отложений и их еще не исчерпанной способности связывать загрязнители в устойчивые комплексы.

Однако в то же время, химическим элементам, имеющим значительные превышения валового содержания над природным фоном территории, следует уделять особое внимание при дальнейшем эколого-геохимическом мониторинге озер Мурманской области. Высокие концентрации токсичных металлов создают серьезную потенциальную опасность для водной экосистемы, так как миграционная способность токсичных металлов может существенно возрастать при изменениях физико-химических параметров среды, особенно в условиях увеличивающейся антропогенной нагрузки на регионы Арктической зоны.

Благодарности

Работа выполнена в рамках следующих проектов: Грант РФФИ №18-05-60291 «Адаптация арктических лимносистем к быстрому изменению климата»; Грант РФФИ №18-05-00897 «Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях малых озер Северо-Запада России с различной техногенной нагрузкой и геохимической спецификой территории водосбора»; Грант Президента Российской Федерации № МК-462.2019.5; Грант РНФ №19-77-10007 Экологическая оценка и прогноз устойчивого функционирования водных экосистем урбанизированных территорий Арктической зоны.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.г.н. Федоровой И.В., научным консультантам к.б.н. Слукowski З.И., д.г.н., проф. Даувальтеру В.А., д.г.н. Позднякову Ш.Р., д.б.н. Абакумову Е.В., коллегам к.б.н. Денисову Д.Б., Черепанову А.А., Малышевой М.Б., к.б.н. Евграфовой С.Ю., Полякову В.,

Фаге А., Крыловой Е., Гузеву В., Мицукову А. за ценные советы и поддержку в период написания работы, а также помощь в организации и проведении полевых работ.

Авторы также выражают благодарность Ресурсным центрам СПбГУ: “Методы анализа состава вещества”, “Магнитно-резонансные методы исследования”, “Геомодель”, а также аналитическим лабораториям КарНЦ РАН и КНЦ РАН за качественное проведение анализов.

Список использованной литературы

1. Виноградова А.А., Иванова Ю.А. (2013). Загрязнение воздушной среды в Центральной Карелии при дальнем переносе антропогенных примесей в атмосфере. *Изв. РАН. Сер. Географическая*, 5: 100–110.
2. Власова Т.А. (1988). Гидрохимия главных рек. Сыктывкар: Изд. Коми НЦ УрО РАН, 150 с.
3. Геллер З. И. (1965). Мазут как топливо. М.: Недра, 496 с.
4. Даувальтер В. А., Даувальтер М. В., Салтан Н. В., Семенов Е. Н. (2009). Химический состав поверхностных вод в зоне влияния комбината «Североникель». *Геохимия*, 6: 628—646.
5. Даувальтер В. А., Кашулин Н. А., Денисов Д. Б. (2015). Тенденции изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Севера Фенноскандии в последние столетия. *Труды Карельского научного центра РАН*, 9: 62—75.
6. Даувальтер В.А. (2012). Геоэкология донных отложений. Мурманск: Изд-во МГТУ, 242 с.
7. Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015). Биогеохимические особенности распределения халькофильных элементов (Hg, Cd, Pb, As) в водоемах севера Европейской части России. Мурманск: Изд-во МГТУ, 136 с.
8. Даувальтер В.А., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Удачин В.Н., Филиппова К.А., Борисов А.П. (2018). Реконструкция загрязнения территории полуострова Рыбачий Мурманской области тяжелыми металлами. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*, 15: 441-444.
9. Денисов Д.Б., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Каган Л.Я. (2006). Долговременные изменения состояния субарктических водоемов в условиях антропогенной нагрузки (по данным диатомового анализа). *Биология внутренних вод*, 1: 24-30.

10. Евсеев А.В. (1996). Эколого-географические особенности природной среды районов Крайнего Севера России / А.В.Евсеев, Т.М.Красовская. Смоленск: Изд-во СГУ, 232 с.
11. Зверева О.С. (1969). Особенности биологии главных рек Коми АССР. Л.: Наука, 275 с.
12. Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Вандыш О.И., Валькова С.А. (2012а). Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области: юго-восточная часть (бассейн Белого моря). Апатиты, Изд-во Кольского научного центра РАН, Ч.1. 221 с.
13. Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Вандыш О.И., Валькова С.А. (2012б). Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области: юго-восточная часть (бассейн Белого моря). Апатиты, Изд-во Кольского научного центра РАН, Ч 2. 235 с.
14. Курилов П. И., Федотов П. С., Круглякова Р. П., Шевцова Н. Т. (2007). Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 9: 58–62.
15. Лисицын А. П. (2011). Аридная седиментация в Мировом океане. Рассеянное осадочное вещество атмосферы. *Геология и геофизика*, 52 (10): 1398-1439.
16. Мазухина С. И., Максимова В. В., Чудненко К. В., Маслобоев В. А., Сандимиров С. С., Дрогобужская С. В., Терещенко П. С., Пожиленко В. И., Гудков А. В. (2020). Качество вод арктической зоны российской федерации: физико-химическое моделирование формирования вод, формы миграции элементов, влияние на организм человека. Апатиты, Издательство Кольского научного центра, 158 с.
17. Моисеенко Т.И. (1996). Формирование качества вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водоемы арктического бассейна (на примере Кольского Севера) / Т.И.Моисеенко и др. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 263 с.
18. Моисеенко Т.И. (1997). Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 261 с.
19. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2010). Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. М.: Наука, 268 с.
20. Опекунов А.Ю., Мануйлов С.Ф., Шахвердов В.А., Чураков А.В., Куринный Н.А. (2012). Состав и свойства донных отложений Р. Мойки и Обводного канала (Санкт-Петербург). *Вестник СПбГУ. Науки о Земле*, 2: 65-80.
21. Опекунов, А. Ю., Опекунова, М. Г., Кукушкин, С. Ю., Арестова, И. Ю., Елсукова, Е. Ю. (2020). Химический состав снега в районах воздействия горнорудных предприятий

северо-запада Российской Федерации. Сергеевские чтения. геоэкологические аспекты реализации национального проекта «Экология». диалог поколений: Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (24 марта 2020 г.). Российский университет дружбы народов, 22: 45-50.

22. Орлов Д.С. (1985). Химия почв. Издательство: МГУ, 376 с.

23. Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. (2002). Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 359 с.

24. Сает Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П., Смирнова Р. С., Башаркевич И. Л., Онищенко Т. Л., Павлова Л. Н., Трефилова Н. Я., Ачкасов А. И., Саркисяни С. Ш. (1990). Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 335 с.

25. Слуковский З.И., Гузева А.В., Григорьев В. А., Даувальтер В.А., Мицуков А. С. (2020). Палеолимнологическая реконструкция техногенного воздействия на экосистему оз. Большой Вудъявр (Кировск, Мурманская область, Артика): новые геохимические данные. *Экология урбанизированных территорий* 4, 96-107.

26. Слуковский З.И., Даувальтер В.А. (2019). Морфология и состав техногенных частиц донных отложений оз. Нюдъявр, Мурманская область. *Записки Российского минералогического общества*, 3: 102–117.

27. Слуковский З.И., Даувальтер В.А. 2020. Особенности накопления свинца, сурьмы и кадмия в отложениях малых озер юга Карелии. *Труды КарНЦ РАН, Сер. Лимнология*, 4: 75-94.

28. Слуковский, З.И., Ильмаст, Н.В., Суховская, И.В., Борвинская, Е.В., Гоголев, М.А. (2017). Геохимическая специфика процесса современного осадконакопления в условиях техногенеза (на примере оз. Ламба, Петрозаводск, Карелия). *Труды Карельского научного центра РАН*, 10: 45-63.

29. Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Кокрятская Н.М., Алиев Р.А., Бычков А.Ю., Забелина С.А., Чупаков А.В. (2016). Геохимия донных осадков малого озера (водосбор Онежского озера, Архангельская область). *Успехи современного естествознания*, 9: 172-177.

30. Тельнова Н.А., Лукашов А.А. (2013). Мурманская область / председ. Ю.С. Осипов и др., отв. ред. С.Л. Кравец. Большая Российская Энциклопедия (в 30 т.). Москва: Научное издательство «Большая российская энциклопедия»: 476-488.

31. Федорова Е.И. (1964). Характеристика железорудных озер Кольского полуострова. Накопление вещества в озерах. М.: Наука: 59-77.

32. Югай В.С., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2013). Содержание биодоступных форм соединений металлов в донных отложениях водоемов и коэффициент накопления (Kd) как показатели экологической обстановки водоемов (на примере озер Мурманской области). *Вестник МГТУ*, 16 (3): 591-600.
33. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2005). Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 648 с.
34. Alonso-Hernández C. M., Bernal-Castillo J., Bolanos-Alvarez Y., Gómez-Batista M., Diaz-Asencio M. (2011). Heavy metal content of bottom ashes from a fuel oil power plant and oil refinery in Cuba. *Fuel*, 90 (8): 2820–2823.
35. Bartnicki, J., (1994). An Eulerian model for atmospheric transport of heavy metals over Europe: Model description and preliminary results. *Water Air Soil Pollution*, 75: 227–263.
36. Belzile, N., Joly H. A., Hongbo H. (1997). Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments. *Canadian Journal of Chemistry*, 75 (1): 14-27.
37. Dauvalter, V., Kashulin, N. (2010). Chalcophile elements (Hg, Cd, Pb, As) in lake Umbozero, Murmansk Province. *Water Resource*, 37: 497–512.
38. Dauvalter V., Kashulin V., Sandimirov S., Terentjev P., Denisov D., Amundsen P.-A. (2011). Chemical composition of lake sediments along a pollution gradient in a Subarctic watercourse. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 46: 1020–1033
39. Dong Y., Lin H., Zhao Y., Menzembere E. (2021). Remediation of vanadium-contaminated soils by the combination of natural clay mineral and humic acid. *Journal of Cleaner Production*, 279.
40. Escobar, J., Whitmore, T. J., Kamenov, G. D., Riedinger-Whitmore, M. A. (2013). Isotope record of anthropogenic lead pollution in lake sediments of Florida, USA. *Journal of Paleolimnology*, 49 (2): 237–252.
41. Förstner, U., (1982). Chemical forms of metal enrichment in recent sediments. Ore genesis / G. Amstutz et al. (Eds.). New York: Springer-Verlag, 191–199.
42. Ganor, E., Altshuller, S., Foner, H. A., Brenner, S., Gabbay, J. (1988). Vanadium and nickel in dustfall as indicators of power plant pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*, 42: 241–252.
43. Gregurek, D., Melcher, E., Pavlov, V. A., Reimann, C., Stumpfl, E. F. (1999). Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. *Mineralogy and Petrology*, 65: 87-111.
44. Gruebel, K., Davis, J. Leckie, J., (1988). The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 52: 390-397.

45. He M., Shi Y., Lin CH. (2008). Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China. *Journal of Environmental Sciences*, 20 (11): 1294-1299.
46. Hernandez H., Rodriguez R. (2012). Geochemical evidence for the origin of vanadium in an urban environment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 (9), 5327–5342.
47. Jernström, J., Lehto J., Dauvalter V.A., Hatakka A., Leskinen A., Paatero, J., (2010). Heavy metals in bottom sediments of Lake Umbozero in Murmansk Region, Russia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 161 (1-4): 93–105.
48. Klavins M., Apsite E. (1997). Sedimentary humic substances from lakes in Latvia. *Environment International*, 23 (6): 783-790.
49. Kleinhempel D. (1970). Ein beitrag zur theorie des huminstoffezustandes. Akademie-Verlag (in German).
50. Krachler M., Zheng J., Koerner R., Zdanowicz C., Fisher D., Shotyk W. (2006). Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: Snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *J. Environ. Monit.*, 7: 1169–1176.
51. Kuwae M., Tsugeki N. K., Agusa T., Toyoda K., Tani Y., Ueda S., Tanabe S., Urabe J. (2013). Sedimentary records of metal deposition in Japanese alpine lakes for the last 250 years: Recent enrichment of airborne Sb and In in East Asia. *Science of the Total Environment*, 442: 189–197.
52. Ladonin D.V., Karpukhin M.M. (2011). Fractional composition of nickel, copper, zinc, and lead compounds in soils polluted by oxides and soluble metal salts. *Eurasian Soil Sc.*, 44: 874.
53. Li X., Shen Z., Wai O., W., H., Li, Y-S. (2001). Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 42: 215-223.
54. Lodygin E., Beznosikov V., Vasilevich R. (2014). Molecular composition of humic substances in tundra soils (¹³C-NMR spectroscopic study). *Eurasian Soil Science*, 47: 400–406.
55. López D.L., Gierlowski-Kordesch E., Hollenkamp C. (2010). Geochemical Mobility and bioavailability of heavy metals in a lake affected by acid mine drainage: Lake Hope, Vinton County, Ohio. *WaterAirSoilPollut.*, 21: 27–45.
56. Lupachev A., Abakumov E., Gubin S. (2017). The influence of cryogenic mass exchange on the composition and stabilization rate of soil organic matter in Cryosols of the Kolyma Lowland (North Yakutia, Russia). *Geosciences (Switzerland)*, 7(2): 24.
57. Malo B. (1977). Partial extraction of metals from aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.* 11: 277–282.

58. McConnell J. R., Edwards R. (2008). Coal burning leaves toxic heavy metal legacy in the Arctic. *Proceedings of the national academy of sciences* 34: 12140–12144.
59. Mejia J. A., Rodriguez R., Armienta A. (2007). Aquifer Vulnerability Zoning, an Indicator of Atmospheric Pollutants Input? Vanadium in the Salamanca Aquifer, Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*, 185: 95–100.
60. Moiseenko T. I. (2015). Impact of geochemical factors of aquatic environment on the metal bioaccumulation in fish. *Geochemistry International* 53, 213–223.
61. Moiseenko T.I., Megorskii V.V., Gashkina N.A., Kudryavtseva L. P. (2010). Water pollution effect on population health in an industrial northern region. *Water Resources*, 37: 194–203.
62. Moore F., Nematollahi MJ., Keshavarzi B. (2015). Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr bay--Iran. *Environ Monit Assess.*, 187 (1): 4117.
63. Muller G., (1969). Index of Geo-Accumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal* 2: 108-118.
64. Norton S.; Dillon P., Evans R. (1990). The history of atmospheric deposition of Cd, Hg and Pb in North America: Evidence from lake and peat bog sediments. Sources, Deposition and Capony Interactions. In V. III, Acidic Precipitation; Springer: New York, NY, USA, 73–101.
65. Pacyna J.M., Pacyna E.G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace elements to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews* 9 (4): 269–298.
66. Passos E. A., Alves J. P., Garcia C. A., Costa A. S. (2011). Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, northeast, Brazil. *J. Brazil. Chem. Soc.*, 22 (5) 811–1004.
67. Perin G., Craboleda L., Lucchese M., Cirillo R., Dotta L., Zanette M. L., Orio A. A. (1985). Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea- a new approach for environmental toxicity determination. Heavy Metal in the Environ. / Ed. T. D. Lekkas. Edinburg: CEP Consultants, 2: 454–456.
68. Polyakov V., Abakumov E. (2020). Stabilization of organic material from soils and soil-like bodies in the Lena River Delta (¹³C-NMR spectroscopy analysis). *Spanish Journal of Soil Science*, 10(2): 170-190.
69. Polyakov V., Chegodaeva N., Abakumov E. (2019). Molecular and elemental composition of humic acids isolated from selected soils of the Russian Arctic. *Tomsk State University Journal of Biology* 47: 6-21.
70. Rognerud S., Hongve D., Fjeld E., Ottesen R.T. (2000). Trace metal concentrations in lake and overbank sediments in southern Norway. *Environmental Geology* 39 (7): 723-732.

71. Samanidou V., Fytianos K. (1987). Partitioning of heavy metals into selective chemical fractions in sediments from rivers in northern Greece. *Sci. Tot. Environ.*, 67: 279-285.
72. Slukovskii Z. I. (2020). Background concentrations of heavy metals and other chemical elements in the sediments of small lakes in the south of Karelia, Russia. *Vestnik of MSTU* 23 (1): 80–92.
73. Slukovskii Z., Dauvalter V., Guzeva A., Denisov D., Cherepanov, A., Siroezhko E., (2020 (a)). The Hydrochemistry and Recent Sediment Geochemistry of Small Lakes of Murmansk, Arctic Zone of Russia. *Water*, 12: 1130.
74. Slukovskii Z.I., Dauvalter V.A., Denisov D.B., Mossendz I. A., Syroezhko E.V. (2019). Fraction of Cu and Ni in the sediments of small lakes of Monchegorsk (Murmansk region, Russia). Science and Education - 2018 [Electronic resource: all-Russian materials. scientific-practical Conf., Murmansk, November 15, 2018 / Feder. state budget educate. institution of higher prof. Education "Murmansk State Tech. University." Murmansk: Publishing House of MSTU, 390-396.
75. Slukovskii Z.I.; Medvedev M.A.; Siroezhko E.V. (2020 (b)) Long-range heavy metal aerosols transport as a factor of the formation of the geochemical characteristics of current lake bottom sediments from the southwestern republic of Karelia (exemplified by lake Ukonlampi, Lahdenpohja district). *J. Elem.*, 25: 125–137.
76. Steelink C. (1985). Implications of elemental characteristics of humic substances. In: Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. (Aiken G. R., McKnight D. M., Wershow R. L., MacCarthy P., eds.). New York: John Wiley & Sons: 457–476.
77. Stevenson F.J. (1985). In: Humic substances in soil, sediment and water. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. (Eds.), N.Y., John Wiley&Sons, New York: 13-52.
78. Suffet I.H., MacCarthy P. (1989). Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants. American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, Washington, D.C., 864 p.
79. Suresh G., Ramasamy V., Meenakshisundaram V., Venkata-Chalapathy R., Ponnusamy V. (2011). Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide concentrations in the river sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, 69 (10): 1466–1474.
80. Swift R. (1996). Organic matter characterization (chap 35). In: D.L. Sparks et al. (eds) Methods of soil analysis. Part 3. *Chemical methods. Soil Science Society of America*, 5: 1018–1020.
81. Tessier A. (1979). Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7): 844–851.

82. Thomas V. (1995). The elimination of lead in gasoline. *Annual Review of Energy and the Environment*, 20: 301–324.
83. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffney D.W. (1980). Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Wiss. Meeresunters* 33: 566-572.
84. Turner A. (2000). Trace metal contamination in sediments from UK estuaries: an empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 50 (3): 355–371.
85. Verta M., Tolonen K., Simola H. (1998). History of heavy metal pollution in Finland as recorded by lake sediments. *Sci. Total Environ.*, 87: 1–18.
86. Vinogradova A., Kotova E., Topchaya V. (2017). Atmospheric transport of heavy metals to regions of the North of the European territory of Russia. *Geography and Natural Resources* 38 (1), 78–85.
87. Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59 (7): 1217—1232.
88. Zubova E., Kashulin N., Dauvalter V., Denisov D., Valkova S., Vandysh O., Slukovskii Z., Terentyev P., Cherepanov A. (2020). Long-term environmental monitoring in an arctic lake polluted by heavy metals under climate change. *Environments*, 7(5): 34.
89. Chen J.C., Leboeuf E.J., Choia S., Gua B. (2002). Spectroscopic Characterization of Structural and Functional Properties of Natural Organic Matter Fractions. *Chemosphere*, 48: 59–

Электронные ресурсы:

1. Ежегодные доклады о состоянии окружающей среды Мурманской области URL: <https://gov-murman.ru/region/environmentstate> (accessed: 04/22/2020)
2. База данных Государственных геологических карт. ВСЕГЕИ (<http://webmapget.vsegei.ru/index.html>) Дата обращения: 12.04.2020